COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er JUILLET 1901.

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE. — *Équilibres chimiques. Acide phosphorique et chlorures alcalinoterreux;* par M. BERTHELOT.

« Je vais présenter les résultats de mes expériences sur les réactions exercées entre l'acide phosphorique et les phosphates alcalins, mis en présence des chlorures alcalinoterreux.

» J'ai étudié spécialement les chlorures de baryum et de calcium à ce point de vue; j'ai également fait diverses expériences sur le chlorure de magnésium, ainsi que sur les phosphates d'ammoniaque; mais l'emploi des colorants pour assurer la neutralisation avec ces sels me paraissant moins

sûr qu'avec les sels de soude, de baryum et de calcium, je parlerai seulement de ces derniers ([1]).

PREMIER GROUPE.

Acide phosphorique et chlorures alcalinoterreux.

A. — $PO^4H^3 + n\,BaCl^2$.

» L'acide phosphorique libre ne précipite pas à froid le chlorure de baryum, même employé en excès jusqu'à la dose $10\,BaCl^2$. Il ne précipite pas davantage le chlorure de calcium, même $7\,CaCl^2$, ni le chlorure de magnésium ($1\,MgCl^2$).

» Ces différentes liqueurs possédant une réaction acide, due à l'acide phosphorique ([2]), on peut chercher la limite du virage au moyen d'une solution titrée de soude, versée goutte à goutte et rapidement dans les mélanges.

» En employant le méthylorange, la limite répond à 1 équivalent pour les chlorures de baryum, de calcium, de magnésium, sans qu'il se produise jusqu'à cette limite aucun précipité.

» Entrons de plus près dans l'étude des équilibres développés par l'addition de plusieurs équivalents successifs de soude.

» $PO^4H^3 + BaCl^2 + n\,NaOH$. — I. Versons goutte à goutte le mélange $PO^4H^3 + BaCl^2$, fait à l'avance, dans la solution de soude, renfermant 1 équivalent NaOH (20^{lit}); il s'y produit d'abord un précipité, qui se redissout ensuite entièrement par une agitation convenable.

» Un précipité permanent apparaît dès que l'on dépasse notablement la limite précédente NaOH, sans que cependant le virage ait lieu avec la phtaléine. Le précipité augmente d'abord, à mesure que l'on ajoute la soude, même en agitant suffisamment pour rétablir l'homogénéité apparente du système. Un virage momentané se produit pendant ces additions, comme si le système avait atteint le degré de neutralité; mais la liqueur ne tarde pas à se décolorer, en redevenant acide; sans doute parce que

---

([1]) Toutes mes expériences ont été exécutées à la température ordinaire et avec des liqueurs répondant aux concentrations que voici :

$PO^4H^3 = 8^{lit}$; $NaOH = 20^{lit}$; $HCl = 20^{lit}$; $BaCl^2$ et congénères $= 4^{lit}$;
$PO^4NaH^2 = 2^{lit}$; $PO^4Na^2H = 4^{lit}$.

([2]) $BaCl^2$, $CaCl^2$, $MgCl^2$ sont neutres au méthylorange et à la phtaléine.

le précipité fixe peu à peu l'alcali demeuré d'abord libre, en constituant un phosphate de plus en plus basique. Une décoloration proprement dite, c'est-à-dire une neutralisation stable, se maintient seulement vers un terme atteint au bout de quelques heures, celui de 2,25 à 2,32 NaOH. Cependant ce virage même n'est pas permanent, il ne dure quelque temps que lorsqu'on arrive vers 2,5 à 2,6 NaOH. Arrivée à ce point, la liqueur se décolore encore progressivement. Il faut atteindre 3 NaOH pour que la coloration alcaline persiste du jour au lendemain. La limite de la saturation change donc peu à peu, précisément comme avec la baryte libre mise en quantités croissantes en présence de l'acide phosphorique, et elle tend vers la formule PO^4R^3, dans laquelle R^3 répond à un sel double barytosodique.

» Le titre alcalin de la liqueur filtrée, estimé au méthylorange (au moyen de HCl) au bout de ce temps, est insignifiant : $0^{éq},02$.

» Observons ici que le titre acide de la somme des composants primitifs, envisagés isolément

$$PO^4H^3 + BaCl^2 + NaOH$$

était nul au méthylorange $(1 - 1 = 0)$ et égal à $1^{éq}$ $(2 - 1 = 1)$ avec la phtaléine. Ce titre aurait dû devenir nul à la phtaléine par l'addition d'un second équivalent de soude, soit 2 NaOH en tout, si la précipitation n'avait pas modifié la neutralité du système. Or, en fait, il a fallu 2,32 NaOH pour atteindre ce résultat.

» Le précipité renfermait d'ailleurs la totalité du PO^4H^3 initial, comme il va être établi; il contient donc cet acide uni à une dose d'alcali supérieure à $2^{éq}$, soit $PO^4R^{2,32}H^{0,68}$. Cette dose est supérieure au titre alcalin de la baryte susceptible d'être fournie par la décomposition du chlorure de baryum, $Ba = R^2$. R représente ici une valence ou équivalent, c'est-à-dire un atome monobasique, un demi-atome bibasique, etc.

» Le précipité contient dès lors de la soude, en dose égale ou supérieure à $0^{éq},32$; je dis supérieure, parce que la précipitation totale de la baryte, d'ailleurs, n'est pas établie. En définitive, la formation du précipité, dans ces conditions, répond à un certain équilibre entre les deux alcalis, mis en présence des deux acides chlorhydrique et phosphorique, l'acide chlorhydrique devant être d'ailleurs envisagé comme complètement neutralisé.

» Les expériences précédentes ont été faites en ajoutant la soude peu à peu, sans filtrer les liqueurs; c'est-à-dire en maintenant le précipité en présence d'un excès de soude. Opérons autrement, non plus avec un

seul équivalent de soude initial, qui ne donne lieu à aucun précipité permanent, mais avec 2 équivalents de soude, ajoutés d'un seul coup.

» II. $PO^4H^3 + BaCl^2 + 2NaOH$. — Ces proportions pourraient répondre à un phosphate bisodique. Le titre alcalin des composants séparés répond avec le méthylorange à $2 - 1 = 1$; avec la phtaléine à $2 - 2 = 0$. On mélange et l'on filtre aussitôt. La liqueur est alcaline au méthylorange et exige $0^{éq},26$ de HCl pour être neutralisée.

» Elle est acide à la phtaléine et exige $0^{éq},16$ de NaOH. Cette liqueur renferme une dose notable de BaO dissoute.

» Si on laisse la liqueur en contact avec le précipité pendant vingt-quatre heures et si l'on filtre ensuite, on trouve :

Liqueur faiblement alcaline au méthylorange, exige.........	$\overset{éq}{0,05}$ HCl
Liqueur faiblement acide à la phtaléine, exige.............	0,05 NaOH

» La liqueur renferme de la baryte dissoute. Il résulte de ces nombres que la liqueur après vingt-quatre heures ne contient presque plus d'acide phosphorique libre ou combiné, cet acide se trouvant précipité à un dixième près.

» Entrons dans le détail. Après mélange immédiat, il restait $0^{mol},42$ de PO^4H^3, à l'état de sel soluble, soit

$$0,26\,PO^4R^2H + 0,16\,PO^4RH^2$$

les trois cinquièmes environ, c'est-à-dire $0,58\,PO^4H^3$, ont été compris dans le premier précipité resté sur le filtre.

» La dose d'alcali soluble ainsi unie à PO^4H^3 était

$$(0,26 \times 2 = 0,52) + 0,16 = 0^{éq},68,$$

sur 2NaOH. Ainsi $1^{éq},32$ de l'alcali libre primitif ont été entraînés dans le précipité. Le rapport $\frac{1,32}{58} = 2,28$ R répond à la composition du précipité, soit $PO^4R^{2,28}H^{0,72}$.

» Mais cet état du système est transitoire. Au bout de vingt-quatre heures de contact entre le précipité et son eau mère, il ne reste plus que $0^{éq},10\,PO^4H^3$ en dissolution, soit $0,05\,PO^4R^2H + 0,05\,PO^4RH^2$; tandis que le précipité renferme maintenant $0^{mol},90\,PO^4H^3$ combiné.

» La dose d'alcali soluble contenu dans les phosphates étant à ce moment $0^{éq},15$ sur 2NaOH mis en œuvre, et par conséquent $1^{éq},85$ de l'alcali libre à l'origine ont été entraînés dans le précipité. Le rapport

$\frac{185}{90} = 2{,}05$ R répond dès lors à la composition finale du précipité $PO^4R^{2,05}H^{0,95}$. Il y a là l'apparence de quelque rétrogradation, attribuable à la cristallisation d'un phosphate insoluble. Cependant, en réalité, ce précipité n'est pas resté avec sa composition première : il s'est accru de 0,32 PO^4H^3 combiné, dont 0,21 sous la forme de PO^4R^2H et 0,11 sous la forme de PO^4RH^2, le tout correspondant à $0^{éq}$,53 NaOH, dont une partie a concouru à former du chlorure de sodium, aux dépens du chlorure de baryum initial.

» Le rapport $\frac{53}{32} = 1{,}66$ dans ces matériaux additionnels étant inférieur au rapport 2,28, qui caractérisait le précipité initial, cela explique le rapport final 2,05; sans qu'il y ait eu diminution réelle dans la dose d'alcali unie tout d'abord au poids d'acide primitivement précipité. Le phosphate bibasique insoluble est sans doute constitué en majeure partie par du phosphate barytique, PO^4BaH.

» III. Opérons maintenant avec le système $PO^4H^3 + BaCl^2 + 3NaOH$, système qui répondrait à un phosphate tribasique.

» Le titre alcalin des composants séparés, estimé au méthylorange, est $3 - 1 = 2$; estimé à la phtaléine, $3 - 2 = 1$.

» On mélange et l'on filtre aussitôt. La liqueur est alcaline aux deux colorants

		Perte de titre.	PO^4H^3 soluble.
Méthylorange titré avec HCl.........	$0^{éq}$,68	1,32	0,34
Phtaléine..........................	$0^{éq}$,34	0,66	

» Après vingt-quatre heures de contact entre le précipité et l'eau mère, on filtre

		Perte de titre.	PO^4H^3 soluble.
Méthylorange, par HCl..............	$0^{éq}$,66	1,34	0,38
Phtaléine..........................	$0^{éq}$,28	0,72	

» D'après la réaction immédiate, la liqueur renferme 0^{mol},34 PO^4R^3 : soit 1,02R sur 3R alcalins contenus dans le système initial; par conséquent le précipité renferme 1,98R devenus insolubles pour 0,66PO^4H^3. Le rapport $\frac{1{,}96}{0{,}66} = 3{,}0$ R. Le précipité est donc constitué par un phosphate tribasique; par une conséquence nécessaire, le phosphate soluble est également tribasique. Le phosphate insoluble contenant d'ailleurs toute la

baryte initiale, ou sensiblement, c'est le phosphate tribarytique normal $PO^4Ba^{\frac{3}{2}}$; tandis que la liqueur renferme surtout du phosphate trisodique, PO^4Na^3. L'équation de la réaction à ce moment est donc sensiblement la suivante :

$$PO^4H^3 + BaCl^2 + 3NaOH = \tfrac{2}{3}PO^4Ba^{\frac{3}{2}} + \tfrac{1}{3}PO^4Na^3 + 2NaCl + \tfrac{1}{2}H^2O.$$

Mais, circonstance remarquable, cette équation, en quelque sorte normale, ne répond pas à un système définitif; elle ne représente pas le maximum de la stabilité.

» Après vingt-quatre heures de contact, en effet, le méthylorange accuse toujours presque la même dose d'alcalinité soluble : $0^{éq},66$ au lieu de $0^{éq},68$; tandis que la phtaléine n'en révèle plus que $0^{éq},28$ au lieu de $0^{éq},34$; c'est-à-dire $\frac{1}{6}$ de moins. Dès lors la liqueur contient

$$0,28PO^4R^3 + 0,10PO^4R^2H,$$

soit 1,04R sur 3 contenus dans le système initial. Le précipité renferme 1,96R devenus insolubles et 0,62 PO^4H^3 : le rapport $\frac{1,96}{0,62} = 3,16R$, soit $PO^4R^{3,16}$, au delà du phosphate tribasique; tandis que la liqueur renferme un phosphate intermédiaire entre le phosphate tribasique et le phosphate bibasique. Ce précipité aurait enlevé un excès de base à la liqueur, sans aller cependant jusqu'à lui donner une réaction acide. La rétrogradation apparente, signalée par le système qui renferme 2NaOH, paraît donc devenir certaine avec 3NaOH; autant du moins que la précision limitée de ce genre d'essais nous autorise à l'admettre.

» IV. Poursuivons cette étude, en faisant varier la dose relative du chlorure de baryum : soit le système $PO^4H^3 + 2BaCl^2 + 2NaOH$, lequel renferme plus de baryte que la proportion nécessaire pour former avec cette base un phosphate tribasique, tout en contenant au plus la dose d'alcali répondant à un phosphate bibasique.

» Le titre alcalin des composants séparés, estimé au méthylorange, est $2 - 1 = 1$; le titre estimé à la phtaléine est $2 - 2 = 0$. On mélange, ce qui produit un précipité, et l'on filtre aussitôt.

» Méthylorange : réaction alcaline répondant à $0^{éq},07$ HCl environ. Phtaléine : réaction acide répondant à $0^{éq},07$ NaOH environ. Ces valeurs accuseraient 0,14 PO^4H^3 combiné dans la liqueur. Mais ce titre baisse en quelques minutes, l'acide phosphorique se fixant de plus en plus sur le précipité.

» Après quarante-huit heures de contact de la liqueur et du précipité, la liqueur filtrée a fourni :

Méthylorange, réaction alcaline.................. $0^{éq},02$ HCl.
Phtaléine, réaction acide....................... $0^{éq},03$ NaOH.

» Ces valeurs n'accusent plus que $0^{mol},05\ PO^4H^3$ environ combiné dans la liqueur.

» D'autre part, la liqueur retenait en dissolution, après filtration et d'après pesée ultérieure de sulfate de baryte,

$BaO = 1^{mol},03$	ou	$2^{éq},06$;	donc : $1^{éq},94$ précipitée,
Après 48 heures $= 1^{mol},01$	ou	$2^{éq},02$;	donc : $1^{éq},98$ précipitée.

» La moitié de la baryte est donc précipitée sensiblement, sous forme de phosphate PO^4BaH principalement; l'autre moitié demeurant dans la liqueur sous forme de $BaCl^2$;

» Ce qui donnerait, pour équation représentative principale,

$$PO^4H^3 + 2BaCl^2 + 2NaOH = PO^4BaH \text{ précip.} + BaCl^2 + 2NaCl + 2H^2O.$$

» Cependant cette équation n'est pas rigoureuse, surtout dans les premiers moments. En effet il restait alors $0^{mol},14\ PO^4H^6$ combinée dans la dissolution : soit $0^{mol},07\ PO^4R^2H + 0^{mol},07\ PO^4RH^2$; ce précipité contenait $0,79\ PO^4R^2H + 0^{mol},07\ PO^4R^3$.

» R répond ici à des sels doubles où le baryum domine. La somme des équivalences dans le précipité serait $0,79 \times 2 + 0,07 \times 3 = 1,79$; mais elle répond à un état tout à fait transitoire.

» Le dosage du baryum, exécuté dans la liqueur au bout d'un temps un peu plus long a donné $1^{éq},94$ pour le précipité; tandis que PO^4H^3 soluble (dosé sous forme de pyrophosphate magnésien) : $0^{mol},05$. Ces valeurs répondent à la somme 1,99, au lieu de 2,0 calculé.

» Après quarante-huit heures la précipitation de PO^4H^3 étant devenue presque complète, le précipité renferme, d'après les valeurs ci-dessus :

$$0,92\,PO^4R^2H + 0,03\,PO^4R^3, \quad \text{soit} \quad 0,92 \times 2 + 0,03 \times 3 = 1,93,$$

et la liqueur

$$0,02\,PO^4R^2H + 0,03\,PO^4RH^2, \quad \text{soit} \quad 0,02 \times 2 + 0,03 \times 1 = 0,07.$$

» D'après le dosage de Ba et de PO^4H^3 dans la liqueur, on aurait dû avoir : 1,98 et 0,02; mais ces dosages, en raison du temps écoulé, répondent à une transformation encore plus avancée que les précédentes.

Il est difficile de faire concorder plus étroitement ces résultats, tant en raison des limites d'erreur des expériences faites avec les colorants, que de leur absence de simultanéité.

» Elles suffisent pourtant pour établir le caractère progressif des changements de composition et l'intervention des sels doubles.

» V. Soit enfin un système renfermant à la fois un excès de baryum et un excès de soude :

$$PO^4H^3 + 3\,BaCl^2 + 6\,NaOH.$$

» Titre alcalin des composants séparés : méthylorange $6 - 1 = 5$; phtaléine $6 - 2 = 4$.

» On mélange. Titrage immédiat de la liqueur filtrée :

Méthylorange, exige..........	$2^{éq},75$ HCl	donc	$3^{éq},25$ précipités.
Phtaléine, exige.............	$2^{éq},61$ HCl	donc	$3^{éq},39$ précipités.

» La liqueur continue à précipiter. Le dosage de la baryte soluble, effectué sous forme de SO^4Ba, a fourni $2^{éq},88$. D'autre part, on a trouvé PO^4H^3 resté en solution : traces.

» Titrage après vingt-quatre heures de contact entre la liqueur et le précipité ; filtration :

Méthylorange, exige..........	$2^{éq},27$ HCl	donc	$3^{éq},73$ précipités.
Phtaléine, exige.............	$2^{éq},19$ HCl	donc	$3^{éq},81$ précipités.

» Le dosage de BaO en solution, précipité à l'état de SO^4Ba, a fourni pour cet alcali $1^{mol},07$ ou $2^{éq},14$; 3,86 précipités (au lieu de 3,81) : ce qui concorde suffisamment avec la phtaléine.

Après 3 jours : dosage de BaO par pesée $1^{mol},02$ ou $2^{éq},04$ 3,96 précipités.
PO^4H^3 resté en solution (pesé à l'état de pyrophosphate) : $0^{mol},015$.

» On voit que la baryte précipitée dépasse tout d'abord 3 équivalents, et s'accroît graduellement jusque vers 4 équivalents, soit $P^2O^5.2BaO$; conformément à mes expériences directes de neutralisation. Les conséquences tirées de ces dernières expériences subsistent donc, au moins pour le cas d'un excès notable d'alcali, et même en présence d'une dose considérable de chlorure alcalinoterreux.

» Passons à l'étude des réactions entre l'acide phosphorique et le chlorure de calcium. Je serai plus bref à cet égard.

B. — $PO^4H^3 + nCaCl^2$.

» Pour $n = 1$, le méthylorange indique le virage par addition d'un équivalent NaOH. Avec la phtaléine et la soude, il y a commencement de précipitation un peu au delà de NaOH; ce précipité augmente avec la dose de soude rapidement ajoutée, la décoloration cessant de se manifester vers $2^{éq},6$ de NaOH; c'est-à-dire que le sel précipité renferme à ce moment au moins $0^{éq},6$ de soude, jointe à une dose de chaux qui ne saurait dépasser $CaO : PO^4R^{2,6}H^{0,4}$.

» Cette composition répond à un certain équilibre entre les deux acides et les deux bases, équilibre plus avancé tout d'abord pour la chaux que pour la baryte.

» $PO^4H^3 + 2CaCl^2$. — Même limite monobasique NaOH avec le méthylorange. Avec la phtaléine, la précipitation débute un peu au delà de NaOH, et la limite de la décoloration répond sensiblement à 3 équivalents : PO^4R^3.

» VI. $PO^4H^3 + MgCl^2$. — Versons dans ce mélange une solution titrée de soude goutte à goutte. Avec le méthylorange, la limite est NaOH, monobasique. Avec la phtaléine, le précipité n'apparaît que lorsqu'on a ajouté $1^{éq},9$ à 2 équivalents NaOH, et il augmente à mesure. La limite apparaît d'abord voisine de $2^{éq},3$; mais elle est incertaine, parce que dans ce cas l'insolubilité presque complète de la magnésie libre ne permet plus d'en apprécier la dose. Les colorants sont alors peu exacts.

» L'étude des équilibres entre l'acide phosphorique et les bases alcalines et alcalinoterreuses doit être complétée en examinant en sens inverse les réactions des phosphates monobasiques et bibasiques de soude sur les chlorures de baryum et de calcium.

SECOND GROUPE.

A. — *Phosphate monosodique et chlorures alcalinoterreux* (¹).

» I. $PO^4NaH^2 + n\frac{BaCl^2}{2}$; retour par mNaOH jusqu'à virage, c'est-à-dire avec précipitation partielle. Le mélange, sans addition de soude, ne précipite pas. Titre des composants séparés

Méthylorange : $-m$; Phtaléine : $1 - m$.

(¹) Ces expériences ne doivent pas être confondues avec celles où l'on opère avec l'acide phosphorique mis en présence de deux bases, sans acide chlorhydrique.

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$	$n=8$
	éq	éq	éq	éq	éq	éq
Méthylorange + NaOH.	0,05	0,05 à 0,06	0,07 env.	0,07 env.	0,07 env.	0,07 à 0,15
Phtaléine............	1,12	1,12 à 1,3	»	1,35 à 2,20	1,45 à 2,0	2,0

» La limite de virage est un peu incertaine, à cause de la précipitation, avec la phtaléine. Par exemple, en présence de 2 $BaCl^2$, la décoloration a lieu vers 1,35 ; mais elle est transitoire et elle ne devient définitive que vers 2,0 NaOH, c'est-à-dire au terme correspondant à PO^4R^3. Il est probable que l'on a affaire ici aux sels doubles de Joly.

» La décoloration se produit déjà momentanément vers $PO^4R^{2,35}H^{0,65}$, c'est-à-dire un peu au delà du terme qui répondrait à la formation du phosphate barytique : PO^4BaH.

» Avec le méthylorange, le virage n'est bien sensible que par une addition assez sensible de soude, c'est-à-dire vers

$$PO^4R^{1,05}H^{2,95} \text{ à } PO^4R^{1,15}H^{2,85};$$

ce terme reculant à mesure que l'excès du chlorure $BaCl^2$ est plus considérable.

» Enfin, la limite PO^4R^3 serait dépassée, si nous continuions à ajouter de la soude ; le précipité fixant peu à peu jusqu'à $4^{éq}$ basiques.

» II. $PO^4NaH^2 + n\,CaCl^2$. — Le mélange sans addition de soude ne précipite pas. Retour par m NaOH jusqu'à virage, c'est-à-dire avec précipitation partielle.

	N = 1.	2.	3.	4.	6.	8.
Méthylorange + NaOH.....	0,05	0,05 env.	0,07 env.	0,07 env.	0,07	0,07 env.
Phtaléine................	1,27	1,32 à 1,5	définitive 2,0	1,5 à 2,0	1,7 à 2,0	2,00

» Avec la phtaléine, la décoloration débute un peu plus tard que pour $BaCl^2$; elle est également progressive et transitoire jusqu'à la limite 2,0 R qui répond au phosphate tribasique PO^4R^3.

» III. $PO^4NaH^2 + \frac{MgCl^2}{2}$. — Le précipité apparaît par simple mélange, faible tout d'abord, mais croissant avec le temps.

	NaOH.		2NaOH.	
	Filtration immédiate.	Filt. après 24^h de contact.	Filtration immédiate.	Filt. après 24^h de contact.
Méthylorange, alcalin + HCl..	$1^{éq},0$	0,85	1,25	1,25
Phtaléine, acide + NaOH.....	$0^{éq},16$	0,22	0,46	0,45

» D'après ces chiffres, le méthylorange accuserait au début, avec $1 NaOH$, un sel double soluble PO^4R^2H; la phtaléine accusant, d'autre part,

$$0,84\,PO^4R^2H + 0,16\,PO^4RH^2;$$

mais cette différence paraît devoir être attribuée à la différence d'action sur le colorant qui existe entre la magnésie et la soude; car l'écart $1,00+0,16$ entre les deux réactions surpasse $1^{mol}\,PO^4H^3$ mise en réaction.

» Après vingt-quatre heures, le précipité étant devenu plus notable, il n'y a plus que 0,85 de PO^4R^2H soluble, accusé par le méthylorange; ou bien, d'après la phtaléine, $0,63\,PO^4R^2H + 0,22\,PO^4RH^2$. L'écart entre les deux réactions, soit $0,85 + 0,22 = 0,97$, accuserait sensiblement l'existence d'une molécule PO^4H^3 dans la liqueur; ce qui n'est pas compatible avec la formation d'un précipité notable. L'emploi des deux colorants n'est donc pas applicable quantitativement en présence des sels magnésiens. Il n'est utile que comme renseignement relatif.

B. — *Phosphate bisodique et chlorures alcalinoterreux.*

» I. $PO^4Na^2H + n\frac{BaCl^2}{2}$. — Il y a précipitation.

» *Première série.* — Filtration immédiate.

	$n = \frac{1}{2}$.	1.	$1\frac{1}{2}$.	2.	3.	4.
Méthylorange, alcalin + HCl.	$0^{éq},77$	0,35 à 0,50	0,20 à 0,28	0,05 à 0,03	0	0
Phtaléine, acide + NaOH..	$0^{éq},03$	0,035	0,03	0,03	0,05	0,05

» *Seconde série.* — Filtration immédiate. Et filtration après quarante-huit heures de contact :

	1.		3.		4.	
	Immédiat.	48 heures.	Immédiat.	48 heures.	Immédiat.	48 heures.
Méthylorange...	0,50	0,50	0,05	neutre	0,05	neutre
Phtaléine.......	0,06	0,01	0,02	neutre	0,02	neutre

» La première colonne ($n = \frac{1}{2}$) indique $0,80\,PO^4H^3$ combinés dans la liqueur au début; soit $0,77\,PO^4R^2H + 0,03\,PO^4RH^2$;

» Et 0,20 PO^4H^3 combinés dans le précipité. Or

$$0,77 \times 2 = 1,54 + 0,03 = 1,57.$$

» D'où il résulte 0,43R dans le précipité. D'ailleurs

$$\frac{0,43}{0,20} = 2,11\,R.$$

C'est donc un phosphate bibasique presque pur, tel que PO^4BaH.

» La colonne ($n = 1$) a donné des chiffres variables suivant la durée de l'expérience. Le chiffre initial observé, 0,35, répond : dans la liqueur à $0,35\,PO^4R^2H + 0,035\,PO^4RH^2$, soit $0,385\,PO^4H^3$; et par conséquent $0,615\,PO^4H^3$ dans le précipité.

» Or

$$0,35 \times 2 = 0,70 + 0,035 = 0,735\,R.$$

» D'où il résulte 1,265 R dans le précipité.

$$\frac{1,265}{0,615} = 2,06\,R.$$

» C'est encore un phosphate bibasique, PO^4BaH, presque pur. La valeur finale 0,50, observée surtout dans la seconde série, indique dans la liqueur filtrée un peu plus de moitié de PO^4H^3 initial, soit

$0,50\,PO^4R^2H + (0,035$ à $0,06$, soit moyenne $0,05)\,PO^4RH$ et $0,45\,PO^4H^3$

combinés dans le précipité.

» Or

$$0,50 \times 2 = 1,00 + 0,05 = 1,05;$$

d'où il suit :

$$0,95\,R \text{ dans le précipité,} \qquad \frac{0,95}{0,45} = 2,1\,R$$

toujours fort voisin du phosphate bibasique

$$PO^4BaH.$$

» Après quarante-huit heures, il reste à peu près exactement la moitié de l'acide en solution et la moitié précipitée, sans doute sous la forme PO^4BaH.

» Pour $n = 3$ et 4, la précipitation n'est pas tout à fait complète au début, époque où il reste $0,05\,PO^4R^2H + 0,02\,PO^4RH$ dans la liqueur; mais elle se complète avec le temps, en faisant disparaître exactement l'alcalinité de PO^4Na^2H. Il ne reste alors que des chlorures dans la liqueur, le précipité répondant à PO^4R^2H : sans doute PO^4BaH.

» Ces divers résultats se rapportent à des systèmes où l'on n'a introduit aucun excès d'alcali.

» Si l'on ajoutait de la soude, le précipité absorberait plus ou moins vite un excès d'alcali, qui dépendrait de la proportion de soude, et qui constituerait des sels barytiques, ou barytosodiques, de constitution variable depuis PO^4R^2H jusqu'à $P^2O^5,4RO$, ainsi que je l'ai établi précédemment.

» II. $PO^4Na^2H + n\frac{CaCl^2}{2}$. — Précipitation.

» *Première série.* — Filtration immédiate.

	$n = \frac{1}{2}$.	1.	$1\frac{1}{2}$.	2.
Méthylorange, alcalin + $\frac{1}{2}SO^4H^2$....	$0^{eq},75$	0,42	0,125	0,02
Phtaléine, acide + NaOH	$0^{éq},125$	0,23	0,28	0,35

» *Seconde série.* — Filtration immédiate et après quarante-huit heures.

	1.	
	Immédiatement.	48 heures.
Méthylorange, alcalin + $\frac{1}{2}HCl$.....	0,40	0,41
Phtaléine, acide + NaOH	0,24	0,15

» La première colonne ($n = \frac{1}{2}$) indique $0,875\,PO^4H^3$ combiné dans la liqueur au début

$$0,75\,PO^4R^2H + 0,125\,PO^4RH^2;$$

et $0,125\,PO^4H^3$ dans le précipité. Or

$$0,75 \times 2 = 1,50 + 0,125 = 1,625.$$

» D'où il résulte 0,275 R dans le précipité

$$\frac{275}{125} = 2,2\,R.$$

» C'est un phosphate intermédiaire $PO^4R^{2,2}H^{0,8}$.

» La colonne ($n = 1$) a donné au début $0,65\,PO^4H^3$ dans la liqueur, soit

$$0,42\,PO^4R^2H + 0,23\,PO^4RH^2,$$

et $0,35\,PO^4H^3$ dans le précipité. Or

$$0,42 \times 2 = 0,84 + 0,23 = 1,07.$$

» D'où il résulte 0,93 R dans le précipité

$$\frac{93}{35} = 2,6R.$$

» Ce phosphate est plus rapproché de la tribasicité $PO^4R^{2,6}H^{0,4}$. Mais, circonstance remarquable, au bout de quarante-huit heures la dose du phosphate bibasique soluble étant restée la même, le phosphate monobasique a diminué d'un tiers environ. On avait alors dans la liqueur $0,56\,PO^4H^3$

combiné, soit

$$0,41 PO^4R^2H + 0,15 PO^4RH^2,$$

et $0,44 PO^4H^3$ dans le précipité. Or $0,41 \times 2 = 0,82 + 0,15 = 0,97$; d'où il résulte $1,03$R dans le précipité, dose accrue comme on pouvait le déduire à première vue. D'ailleurs, $\frac{1,03}{0,44} = 2,4$R. Il semble donc y avoir eu une légère rétrogradation, comme dans l'un des cas précédents.

» En résumé, d'après la première et la seconde série, la dose du phosphate bibasique soluble contenue dans la liqueur diminue et elle finit par devenir nulle, à mesure que la proportion du chlorure de calcium augmente. D'autre part, le phosphate monobasique soluble s'accroît sensiblement, dans les premiers moments de la réaction.

» Par exemple, pour $1\frac{1}{2} CaCl^2$, la liqueur renferme $0,405 PO^4H^3$ combiné, soit

$$0,125 PO^4R^2H + 0,28 PO^4RH^2,$$

le précipité contenant $0,595 PO^4H^3$ combiné. Or

$$0,125 \times 2 = 0,25 + 0,28 = 0,53;$$

d'où résulte $1,47$R dans le précipité, $\frac{1,47}{0,595} = 2,5$R.

» Pour $2 CaCl^2$, la liqueur renferme $0,37 PO^4H^3$ combiné, soit

$$0,02 PO^4R^2H + 0,35 PO^4RH^2,$$

le précipité contenant $0,63 PO^4H^3$ combiné. Or

$$0,02 \times 2 = 0,04 + 0,35 = 0,39;$$

d'où résulte $1,61$R dans le précipité, $\frac{1,61}{63} = 2,6$R.

» C'est toujours le même rapport approximatif $PO^4R^{2,6}H^{0,4}$.

» Ces résultats deviennent plus accusés au delà de $2 CaCl^2$, autant qu'il est permis de le conclure, d'après des expériences où les dosages par colorant deviennent de moins en moins sûrs, à mesure que croît la proportion excédente du chlorure de calcium. Ainsi, avec $3 CaCl^2$ et $4 CaCl^2$, la liqueur filtrée immédiatement est neutre au méthylorange, tandis que la décoloration de la phtaléine commence à se produire aprés une addition de $0^{éq},50$ à $0^{éq},60$ NaOH. Après quarante-huit heures, elle débute seulement vers $0^{éq},10$ NaOH. Mais la marche même de cette décoloration ne permet plus aucune conclusion certaine, quant à la constitution des liqueurs

ou des précipités. On s'en rend compte, d'ailleurs, si l'on observe que le virage suppose l'existence d'un simple mélange de chlorure de calcium et de chaux libres, dans les dissolutions; tandis qu'en réalité en présence d'un excès de chlorure de calcium il se forme un oxychlorure insoluble, où la chaux est combinée au chlorure de calcium; système qui n'est plus assimilable aux précédents, ni au point de vue de la neutralisation, ni à celui de la thermochimie, c'est-à-dire de la théorie régulatrice de ce genre de phénomènes.

» Les mêmes causes, c'est-à-dire la formation d'un oxychlorure magnésien, jointe à l'insolubilité de la magnésie et à la formation lente des phosphates magnésiens précipités interviennent pour troubler la signification du virage du colorant en présence des sels de magnésie, ainsi qu'il va être dit.

» III. $PO^4Na^2H + \frac{n MgCl^2}{2}$. — Le mélange donne naissance à un précipité qui s'accroît peu à peu. On donnera seulement les chiffres relatifs au virage du méthylorange; celui de la phtaléine étant mal défini et indiquant des valeurs trop fortes, telles par exemple que dans plusieurs cas la somme pour les deux colorants est supérieure à l'unité (PO^4H^3). Aussi n'ai-je pas cru pouvoir en faire usage pour calculer la composition des liqueurs. Voici cependant quelque données, fournies à titre de renseignement.

	$n = 1$.			
	(*a*) Filtration immédiate.		(*b*) Liqueur filtrée, trois jours après claire.	(*c*) Filtration après trois jours de contact du précipité et de la liqueur.
Méthylorange, alcalin + HCl.	$0^{éq},88$ à $0^{éq},75$	0,54	0,54	0,54
Phtaléine, acide + NaOH ...	» $0^{éq},10$	0,07	0,07	0,07

Le chiffre (*a*) répond à un liquide en cours de précipitation lente, filtré plus ou moins vite. La liqueur ainsi filtrée a laissé déposer un précipité cristallin, et elle a atteint le même titre que le mélange abandonné pendant trois jours.

	$n = 2$.	
Méthylorange, alcalin.....	0,73	0,19
Phtaléine, acide.........	»	0,25

	$n = 3$.			$n = 4$.		
	(*a*).	(*b*).	(*c*).	(*a*).	(*b*).	(*c*).
Méthylorange, alcalin + HCl..	0,83	0,12	0,10	0,86	0,11	0,10
Phtaléine, acide + NaOH.....	»	0,12	0,05	»	0,08	0,03

» Il résulte de l'ensemble des observations relatées dans ce Mémoire que le rapport entre une molécule d'acide phosphorique combinée et le nombre d'équivalents des bases alcalinoterreuses, qui concourent à saturer cette molécule dans les phosphates précipités, varie depuis 2 jusqu'à 4 équivalents, suivant la nature et les proportions relatives des corps mis en présence, acides et bases libres ou combinées, chlorures alcalinoterreux, etc. Ces variations sont d'ailleurs fonction du temps écoulé depuis le commencement des réactions.

» Si j'ai cru utile de les discuter avec quelque détail, c'est en raison de l'intérêt que présentent ces phénomènes pour la Mécanique moléculaire. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveau traitement de la niobite; préparation et propriétés de la fonte de niobium.* Note de M. **Henri Moissan**.

« L'étude du métal niobium est encore très incomplète et nous ne connaissons aucune de ses propriétés. Nous rappellerons rapidement que Henri Rose (1) avait cherché à préparer ce corps simple en décomposant le fluoxyniobate de potassium par le sodium. D'après Delafontaine (2), la poudre noire obtenue dans cette réaction n'est qu'un oxyde inférieur de niobium. A la suite de ses belles recherches sur les composés fluorés du niobium et du tantale, Marignac (3) a repris l'étude de cette question. Il a d'abord réduit le fluoniobate de potassium par le sodium, et il a recueilli une poudre de couleur noire ou grisâtre dont la densité variait de 6 à 6,6, et qu'il regardait comme un hydrure de formule NbH. Il a réduit ensuite le fluoniobate de potassium par l'aluminium. Dans ces conditions, il a préparé un alliage de niobium et d'aluminium voisin de la formule $NbAl^3$.

» Enfin M. Roscoë (4), par la réduction du chlorure de niobium dans un courant d'hydrogène, en s'entourant des précautions qu'il a décrites dans son Mémoire classique *Sur la préparation du vanadium*, a obtenu une

---

(1) Henri Rose, *Pogg. Ann.*, t. CIV, p. 310.

(2) Delafontaine, *Archives des Sciences phys. et nat. de Genève,* t. XXVII, p. 167; 1886.

(3) Marignac, *Recherches sur les combinaisons du niobium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. VIII, p. 5; 1886) et *Recherches sur la réduction du niobium et du tantale* (*Arch. des Sciences phys. et nat. de Genève*, t. XXXI, p. 89; 1868).

(4) Roscoë, *Chemical News*, t. XXXVII, p. 25.

poudre de couleur grise d'une densité de 7,06 et ne renfermant plus que 0,27 pour 100 d'hydrogène.

» *Traitement de la niobite.* — Nous sommes partis, dans ces recherches, d'une niobite de provenance américaine, d'une densité de 5,75. Elle se présentait en cristaux agglomérés assez volumineux et se pénétrant les uns les autres. Elle renfermait : acides niobique et tantalique, 83,20; fer, 7,58; manganèse, 3,82; elle contenait, en outre, une petite quantité de silice. Cette niobite grossièrement concassée était triée à la main pour éliminer les fragments riches en silice.

» Le minéral réduit en poudre a été additionné de charbon de sucre, puis aggloméré par pression et chauffé au four électrique 7 à 8 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 50 volts. Pendant l'expérience, la totalité du manganèse et la plus grande partie du fer et du silicium sont volatilisées. Il reste une fonte grise de couleur claire, à cassure cristalline, qui contient tout le niobium et le tantale combinés avec le carbone sans graphite libre. Cette fonte renferme de 2,18 à 2,34 de carbone. Chaque préparation permet d'en obtenir 600^{gr}.

» Cet alliage est réduit en poudre grossière, puis attaqué par une solution d'acide fluorhydrique pur additionnée d'une petite quantité d'acide nitrique. Après filtration, le liquide est traité par le fluorhydrate de fluorure de potassium, de façon à produire, avec l'acide tantalique, un fluotantalate et, avec l'acide niobique, un fluoxyniobate. On sépare ces deux sels, grâce à leur différence de solubilité, en suivant exactement la méthode assez délicate indiquée par Marignac. La petite quantité de fer qui reste dans le fluoxyniobate est précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le fluoxyniobate de potassium est ensuite purifié par des cristallisations successives. Lorsque la chauffe de niobite et de charbon a été bien faite au four électrique, la fonte doit fournir, par dissolution dans l'acide fluorhydrique, un liquide incolore. En effet, s'il reste du manganèse, il se forme une solution brune qui est due à l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbure de manganèse.

» Le fluoxyniobate de potassium est ensuite transformé en acide niobique qui, après calcination, est tout à fait blanc.

» *Préparation de la fonte de niobium.* — Nous avons fait un mélange de : acide niobique 82; charbon de sucre 18, répondant à la formule

$$Nb^2O^5 + 5C = 2Nb + 5CO.$$

» Ce mélange, légèrement humecté d'essence de térébenthine, a été

aggloméré par pression sous forme de petits cylindres qui ont été ensuite calcinés lentement au four Perrot. Un certain nombre de ces cylindres ont été disposés dans une nacelle de charbon, placée au milieu d'un tube de même substance, au milieu de notre four électrique à tube. La durée de la chauffe est très courte ; elle doit être de trois minutes avec un courant de 600 ampères et 50 volts. La décomposition est violente. On voit l'acide niobique entrer rapidement en fusion, et aussitôt la réaction se produit avec une vive effervescence. Dès que cette dernière est terminée, on arrête la chauffe. Après refroidissement, la nacelle renferme un lingot bien fondu, peu adhérent au graphite et à cassure franchement métallique ([1]).

» *Propriétés physiques.* — La fonte de niobium est assez dure ; elle raie profondément le verre, et facilement le quartz. Au chalumeau à gaz oxygène, il nous a été impossible de l'amener à l'état liquide. Son point de fusion est donc supérieur à 1800° ; au four électrique, elle se liquéfie avec facilité.

» *Propriétés chimiques.* — La fonte de niobium chauffée légèrement dans une atmosphère de fluor devient incandescente et fournit d'abondantes fumées blanches d'un fluorure volatil. A la température de + 205°, elle est attaquée par le chlore avec un grand dégagement de chaleur, et il se produit le chlorure de niobium volatil $NbCl^5$, de couleur jaune d'or. La vapeur de brome l'attaque à une température un peu supérieure en fournissant un sublimé jaune à peine coloré. A la température de fusion du verre, l'iode est sans action.

» La fonte de niobium réduite en poudre et chauffée dans un courant d'oxygène prend feu vers 400° ; l'incandescence est très vive, et il se fait un acide niobique léger qui paraît foisonner au moment de la combustion. La réaction est identique en présence de l'air, bien que la température de combinaison soit plus élevée. La vapeur de soufre, à la température de 600°, ne produit qu'une attaque superficielle. Le sélénium et le tellure sont sans action à la même température.

» Lorsque l'on chauffe cette fonte de niobium réduite en poudre, dans un courant d'azote à 1200°, chaque parcelle de métal se recouvre d'une belle couche jaune plus ou moins profonde, d'un azoture de niobium, dont nous donnerons plus tard la composition. Mais à une température de 500° à 600°, l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont sans action apparente sur cette fonte de niobium.

([1]) Le refroidissement doit se faire autant que possible à l'abri de l'azote de l'air.

» L'action du carbone est assez curieuse. Maintenu peu de temps à l'état liquide, en présence de graphite, le niobium absorbe lentement du carbone qui entre en combinaison. En chauffant l'acide niobique en présence d'un excès de charbon, nous n'avons pas encore obtenu de fonte contenant un excès de graphite.

» Le niobium s'allie difficilement avec les métaux; le sodium, le potassium et le magnésium peuvent être distillés sur cette fonte de niobium sans s'y combiner. Il ne donne pas de combinaison avec le zinc. Chauffé avec du fer doux à la température de fusion du métal, une petite quantité entre en combinaison. L'examen d'une surface polie de cet alliage de fer et de niobium a montré : 1° des fragments de niobium non altérés; 2° des stries irrégulières d'une combinaison de fer et de niobium ou d'un carbure double de fer et de niobium; 3° un milieu ferrugineux très abondant servant de dissolvant.

» L'acide chlorhydrique gazeux attaque la fonte de niobium au-dessous du rouge sombre et sans incandescence; il se dégage de l'hydrogène, et il se sublime un chlorure d'un blanc jaunâtre.

» A la température ordinaire, le niobium ne réagit pas sur l'eau; même à 600°, la vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré n'exercent aucune action sur la fonte de niobium réduite en poudre.

» Le gaz ammoniac passant au rouge sur cette fonte en poudre fine est complètement dissocié en hydrogène et azote. Le niobium, dans cette expérience, ne change pas de poids et il paraît se faire une décomposition semblable à celles qui ont été indiquées par MM. Ramsay et Young.

» Le gaz acide sulfureux est réduit avec incandescence vers 600°. Le protoxyde d'azote au rouge sombre produit une combustion très vive et il reste une poudre grise qui ne renferme pas d'azote. La réaction est incomplète. Avec le bioxyde d'azote, on obtient le même résultat et la combustion est plus vive. L'anhydride phosphorique est réduit par la fonte de niobium au rouge sombre, avec une abondante volatilisation de vapeurs de phosphore. Le gaz acide carbonique est décomposé au rouge avec production d'oxyde de carbone. L'acide iodique et l'anhydride arsénique sont réduits avec incandescence à une température plus basse. Le sesquioxyde de chrome maintenu au four électrique avec la fonte de niobium liquide est réduit avec facilité et donne un alliage cassant de chrome et de niobium.

» Le protoxyde et le bioxyde de plomb additionnés de niobium pulvérisé déflagrent dès que l'on chauffe légèrement. Les deux chlorures de

mercure sont décomposés au rouge sombre avec formation de chlorure de niobium et mise en liberté de mercure.

» La fonte de niobium est attaquée par la potasse en fusion ; il se fait un niobate alcalin et de l'hydrogène se dégage.

» Le sulfate de potassium en fusion est réduit par le niobium avec production de sulfure de potassium et de petits cristaux bleus insolubles dans l'eau bouillante, et présentant au microscope l'apparence de petits cubes. Le chlorate de potassium ne réagit pas sur le niobium avant sa température de décomposition. Mais lorsque cette température est atteinte, la réaction se produit avec une vive incandescence. De même l'azotate de potassium chauffé à sa température de décomposition fournit au contact de la fonte de niobium un violent dégagement de vapeurs nitreuses.

» La solution d'acide fluorhydrique attaque lentement la fonte de niobium. Au contraire, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique n'exercent aucune action sur ce corps même à leur température d'ébullition. L'acide sulfurique n'est pas décomposé à froid par la fonte de niobium réduite en poudre fine. En chauffant, l'attaque se produit avec une grande lenteur ; l'acide se colore en brun et il se précipite de l'acide niobique. La fonte de niobium n'est pas attaquée par l'eau régale, tandis qu'elle se dissout rapidement dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

» *Analyse.* — Le dosage du carbone dans la fonte de niobium a été fait par combustion dans l'oxygène. La fonte réduite en poudre fine était placée dans une nacelle et chauffée dans un tube de verre de Bohême. La combustion se fait avec une grande facilité, et nous nous sommes assuré qu'elle est rapidement complète. Du poids d'acide carbonique recueilli il est facile de déduire le poids du carbone combiné. Nous rappellerons que, dans toutes les fontes que nous avons préparées jusqu'ici, nous n'avons jamais rencontré de graphite libre [1]. Nous indiquerons ci-dessous quelques-unes de nos analyses :

	1.	2.	3.	4.	5.
Carbone combiné......	3.40	3.15	2.95	2.71	2.30

» *Conclusions.* — En résumé, l'emploi du four électrique permet d'obtenir avec facilité une fonte mixte de niobium et de tantale de laquelle, en appli-

[1] Nous nous sommes assuré, dans des expériences préliminaires, que la fonte de niobium ne dissolvait pas l'azoture du même corps simple.

quant la méthode de Marignac, on peut séparer le niobium et le tantale sous forme de composés oxygénés.

» L'acide niobique, qui était irréductible par le charbon à la plus haute température de nos fourneaux ordinaires et à celle du chalumeau à gaz oxygène, peut être réduit dans mon four électrique et donner une fonte très dure ne contenant qu'une petite quantité de carbone combiné. Cette fonte, qui reste solide à la température de fusion du platine, qui est à peu près inattaquable par les acides, qui n'exerce pas d'action au rouge sur la vapeur d'eau, qui brûle dans l'oxygène avec facilité en produisant un acide stable, possède en même temps des propriétés réductrices très curieuses. Cet ensemble de réactions éloigne le niobium des métaux et rapproche ce corps simple du bore et du silicium. »

CORRESPONDANCE.

M. le **Directeur du Muséum d'Histoire naturelle** invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de la statue élevée à *Chevreul* dans la cour d'honneur du Muséum. Cette inauguration aura lieu le jeudi 11 juillet, à 10 heures du matin.

M. Fouqué, Président de l'Académie, et M. Gautier sont désignés pour représenter l'Académie à cette cérémonie.

M. **Maupas**, M. **Van Beneden**, nommés Correspondants pour la Section d'Anatomie et Zoologie, adressent des remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un Ouvrage ayant pour titre : Expédition norvégienne de 1899-1900 pour l'étude des aurores boréales. Résultats des recherches magnétiques, par M. *Kr. Birkeland*. (Présenté par M. Poincaré.)

2° Un Traité général de Viticulture. Ampélographie publiée par MM. *Viala* et *Vermorel*. Tome II. (Présenté par M. Guignard.)

ASTRONOMIE. — *Nébuleuses nouvelles, découvertes à l'Observatoire de Paris* (1) (*équatorial de la tour de l'Ouest*). Note de M. G. **Bigourdan**, communiquée par M. Lœwy.

Numéros.	Ascension droite. 1900,0	Déclinaison. 1900,0	Dates de la découverte, de la description. — Remarques.
393.	7h.54m.10s	+ 5°.53′	1899 mars 5. — Gr. 13,3. Objet d'aspect demi-nébuleux, qui paraît formé par une étoile 13,3, entourée de nébulosité de 7″ à 8″ de diamètre.
394.	8. 1.44	+ 8.20	1899 mars 11. — Gr. 13,4-13,5. Objet assez nébuleux, granuleux et de 30″ environ d'étendue.
395.	8.28.49	+26.10	1899 mars 13. — Gr. 13,5. Trace de nébulosité excessivement faible, excessivement diffuse et assez large, ayant peut-être 2′ de diamètre.
396.	8.50.47	— 3. 1	1897 mars 29. — Gr. 13,5. Objet entrevu seulement et qui paraît nébuleux.
397.	9.13.39	+64.41	1899 mars 14. — Gr. 13,4. Néb. assez diffuse, de 30″ environ de diamètre, qui se distingue très difficilement de 2820 N.G.C.
398.	9.20.15	— 6.23	1899 mars 5. — Gr. 13,2-13,3. Réunion de deux ou trois étoiles entremêlées de nébulosité.
399.	9.36.15	+36.47	1897 février 27. — Gr. 13,3. Néb. arrondie, de 35″ de diam., avec condensation centrale demi-stellaire qui ressort assez bien.
400.	10.39.11	+72.51	1899 mars 14. — Gr. 13,4-13,5. Néb. très diffuse, d'env. 30″ d'étendue, à peine plus brillante au centre.
401.	10.39.46	+72.51	1899 mars 14. — Gr. 13,4. Objet demi-nébuleux, demi-stellaire, de 40″ env. d'étendue, dans lequel on entrevoit au moins 3 étoiles très faibles.
402.	10.44.16	+33.29	1899 avril 11. — Gr. 13,4. Objet nébuleux, de 20″ environ d'étendue, se distinguant difficilement de 3395 N.G.C. qui est vers $p = 20°$, $d = 0',3$.
403.	10.45.16	—11.35	1898 avril 19. — Gr. 13,3. Nébuleuse de 30″ environ d'étendue et qui est un peu stellaire.
404.	10.47.24	+10.39	1898 mars 26. — Gr. 13,5. Objet entrevu seulement.
405.	11.16.56	+24.52	1897 avril 24. — Gr. 13,4-13,5. Objet fortement stellaire qui paraît accompagné de nébulosité; une étoile 13,0 est vers $p = 300°$, $d = 2',5$.

(1) Cette liste fait suite à celles des pages 1094 et 1465 du Tome CXXXII.

Numéros.	Ascension droite. 1900,0	Déclinaison. 1900,0	Dates de la découverte, de la description. — Remarques.
	h m s	° ′	
406.	11.39.55	+20.10	1899 avril 30. — Gr. 13,4-13,5. Nébuleuse sans détail perceptible, voisine de 3862 N.G.C.
407.	11.44.39	+12.36	1899 avril 12. — Gr. 13,5. Trace de nébulosité insaisissable. Un autre objet stellaire, de gr. 13,3-13,4, passe 3ˢ après et 3′ au sud.
408.	11.58.35	+ 3.58	1898 mars 21. — Gr. 13,5. Néb. d'aspect assez granuleux; une étoile 11,5 est vers $p = 150°$, $d = 2',7$.
409.	12.49. 9	− 8.34	1898 avril 12. — Gr. 13,3. Objet d'aspect mixte, granuleux, qui paraît formé par plusieurs petites étoiles très voisines.
410.	13. 6. 1	+30.13	1897 avril 23. — Gr. 13,4-13,5. Néb. diffuse, de 30″ environ d'étendue, à peine plus brillante vers le centre, sans condensation bien marquée.
411.	13.13.55	+ 8.20	1899 avril 12. — Gr. 13,4-13,5. Objet de 30″ d'étendue, d'aspect granuleux, et qui paraît formé par plusieurs points stellaires très faibles.
412.	13.46.28	+40.13	1897 mai 4. — Gr. 13,4. Néb. assez diffuse, d'environ 1′ de diamètre, avec condensation centrale un peu granuleuse qui ressort légèrement.
413.	13.52.46	+38.15	1897 juin 1. — Gr. 13,4-13,5. Objet d'aspect mixte; paraît être un petit amas entremêlé de nébulosité. L'étoile 2494 BD + 38° est vers $p = 40°$, $d = 3'$.

Rectifications et remarques.

N.G.C.	Correction de N.G.C. Æ.	Correction de N.G.C. Décl.	Coordonnées pour 1900,0. Æ.	Coordonnées pour 1900,0. Décl.	Dates des observations.
	m s		h m s	° ′	
6043...	+0.12	»	16. 0.30	+18. 3	1888 juin 1.
6045...	+0.11	»	16. 0.37	+18. 2	1888 juin 1.
6048...	+0.27	»	15.59. 0	+70.56	1886 mai 1.
6050...	+0.11	»	16. 0.51	+18. 3	1888 juin 1.
6054...	+0. 9	»	16. 1. 5	+18. 6	1888 juin 1.
6059...	+0.11	»	16. 2. 4	− 6.11	1890 juin 19.
6079...	−1. 5	»	16. 4.40	+69.56	1884 juillet 18.
6088...	+0.36	»	16. 8.42	+57.43	1886 avril 27.
6094...	−0.39	»	16. 7.41	+72.46	1886 mai 1.
6106...	+0.20	»	16.13.56	+ 7.39	1887 juin 18.
6111...	+1.10	+23	16.14.18	+62.59	1897 mai 1.
6122...	»	+ 7	16.16.37	+38. 2	1886 mai 6.

N.G.C.	Correction de N.G.C. Æ.	Décl.	Coordonnées pour 1900,0. Æ.	Décl.	Dates des observations.
	m s	'	h m s	° '	
6123...	+0.16	»	16.16. 1	+62.10	1888 août 31.
6154...	+0.25	»	16.22.47	+50. 6	1884 juillet 19.
6155...	—0.25	»	16.23.19	+48.36	1884 mai 29.
6182...	—0.13	»	16.27.27	+55.44	1884 juillet 19.
6202...	—0.19	»	16.36.16	+23.58	1887 mai 14.
6206 = 210 Big.					
6211...	+0.22	»	16.39.41	+57.58	1888 août 27.
6213...	+0.15	»	16.39.52	+58. 0	1888 août 27.
6236...	+0.30	»	16.45.31	+70.58	1888 août 30.
6251...	»	— 5	16.43.10	+82.42	1884 juillet 19.
6252...	»	— 5	16.43.24	+82.45	1884 juillet 19.
6292...	+0.28	»	17. 1.48	+61.11	1888 sept. 10.
6297...	+0.20	»	17. 2.34	+62. 9	1888 sept. 1.
6303...	+0.39	»	17. 5.27	+68.31	1890 sept. 15.
6317...	—0.14	»	17. 8. 8	+63. 2	1888 sept. 7.
6319...	+0.27	»	17. 8.55	+63. 6	1888 sept. 7.
6324...	+0.45	»	17. 8.41	+75.32	1884 juillet 22.
6331...	+0.47	»	17. 9.11	+78.45	1884 juillet 22.
6395...	—0.28	»	17.27.50	+71.11	1888 août 8.
6409...	+0.26	»	17.34.10	+50.50	1888 août 7.
6412...	+0.29	»	17.33.10	+75.46	1884 juillet 24.
6419...	+0.16	»	17.36.32	+68.13	1888 sept. 6.
6420...	+0.23	»	17.36.40	+68. 6	1888 sept. 6.
6422...	+0.17	»	17.36.53	+68. 7	1888 sept. 6.
6423...	+0.13	»	17.37.19	+68.14	1888 sept. 7.
6454...	+0.17	»	17.43. 4	+55.45	1890 oct. 4.
6461...	—0.18	»	17.42.19	+73.26	1888 août 13.
6497...	+0.15	»	17.49.58	+59.31	1890 oct. 6.
6498...	+0.15	»	17.49.59	+59.29	1890 oct. 6.
6505...	—0.15	»	17.50.52	+65.33	1890 oct. 8.
6510...	—0.20	»	17.52.49	+60.52	1890 oct. 6.
6511...	—0.17	»	17.53.33	+60.51	1890 oct. 6.
6532...	+0.20	»	17.57.26	+56.14	1888 sept. 6.
6538...	+0.25	»	17.56.38	+73.26	1890 oct. 10.
6555...	+0.40	»	18. 3.24	+17.35	1884 juin 16.

ASTRONOMIE. — *Observation, en mer, de la comète de mai* 1901. Note de MM. **Doué** et **Rivet**, présentée par M. Hatt ([1]).

« La position de la comète (3 au 14 mai inclus) a été déterminée par ses distances aux cinq étoiles suivantes : Canopus, Sirius, Rigel, Bételgeuse et Aldébaran. Le résultat des observations est consigné dans le Tableau suivant :

					Queue.	
Dates.	Temps vrai du lieu.	Points estimés.	D.	Æ.	Longueur.	Inclinaison.
3 mai...	6h 42m 1s	L = 14° 11′,5 S G = 9h 28m 50s O	1° 30′ S	3h 45m	1° 0′	45°
4 mai...	6.37.30	L = 13° 0′,9 S G = 9h 10m 36s O	1. 5 S	3.55	1.50	45
5 mai...	6.52.20	L = 11° 49′ S G = 8h 53m 48s O	0.25 S	4. 8	3.10	50
6 mai...	6.34.11	L = 10° 41′,3 S G = 8h 37m 38s O	0.20 N	4.25	5.30	50
7 mai...	6.49.15	L = 9° 40′,1 S G = 8h 20m 39s O	0.50 N	4.34	6.40	60
8 mai...	6.54.30	L = 8° 58′,5 S G = 9h 3m 37s O	1.20 N	4.46	7.46	60
9 mai...	6.57. 3	L = 7° 56′,5 S G = 7h 47m 21s O	1.45 N	4.53	9.30	60
13 mai...	7. 0. 0	L = 3° 37′ S G = 6h 45m 22s O	3.15 N	5.24	9.40	65
14 mai...	7.10. 2	L = 2° 40′ S G = 6h 29m 11s O	3.40 N	5.33	9.51	70

» *Caractères généraux de la comète.* — La comète fusiforme, aperçue et observée du 3 au 14 mai inclus, avait, à partir du 6 mai, une seconde queue. Sa visibilité, assez forte au début, a diminué progressivement et d'une façon sensible. Sa courbe, inclinée d'environ 11° sur l'équateur et 20°

([1]) La Note de MM. Doué, lieutenant de vaisseau, et Rivet, aspirant de première classe, est extraite d'un Rapport adressé au Ministre de la Marine qui a bien voulu, en raison de l'intérêt qu'elle présentait, autoriser sa Communication à l'Académie. Les observations ont été faites à bord du croiseur le *Protet*, au cours d'une traversée de Tahiti à Panama.

sur l'écliptique, paraît devoir couper l'écliptique vers le 20 juin 1901 et a coupé l'équateur entre le 5 et le 6 mai par $4^h 16^m,5$ d'ascension droite.

» *Noyau et chevelure.* — Du 3 au 8 mai, on distingue un noyau dont l'éclat correspond à celui d'une étoile de deuxième grandeur.

» Du 9 au 15 mai, le noyau et la chevelure ne forment plus qu'une masse diffuse. L'ensemble a alors l'éclat d'un groupe d'étoiles de cinquième grandeur.

» *Queues.* — Les queues sont rectilignes; la queue supérieure, vue dès le 3 mai, est la plus brillante.

» La queue inférieure, aperçue le 5 mai seulement pour la première fois, faisait environ un angle de 30° avec la première; cet angle a été en décroissant légèrement. L'éclat de la seconde queue, qui a toujours été environ deux fois plus faible que celui de la queue supérieure, peut être comparé à l'éclat de la voie lactée.

» A partir du 11 mai, l'intensité de leur éclat faiblit, mais on a toujours pu distinguer les étoiles au travers des queues.

» Leurs longueurs étaient identiques et ont été en augmentant depuis le commencement du phénomène. »

PHYSIQUE. — *Sur une interprétation mécanique des principes de la Thermodynamique.* Note de M. **André Séligmann-Lui**, présentée par M. Poincaré.

« La théorie qui suit suppose les corps constitués par des points matériels doués de masse, entre lesquels s'exercent des forces dirigées suivant les lignes qui joignent les points deux à deux et ne dépendant que de la distance des points entre eux. Dans un tel système, en mouvement permanent, l'énergie potentielle P s'exprime par $\Sigma[2\varphi(r)]$, et l'énergie cinétique V, par $\Sigma[r\varphi'(r)]$; leur somme est l'énergie totale U. Le principe de la conservation de l'énergie est réalisé; il n'est que la traduction du théorème des forces vives. Le second principe de la Thermodynamique doit aussi traduire un principe de Mécanique rationnelle, que j'énonce comme il suit :

» *Postulat.* — Soit un système en mouvement permanent. Si l'état d'équilibre vient à cesser par suite d'une modification infiniment petite, le système tendra à prendre un état d'équilibre nouveau. Ce déplacement se fera dans le sens des forces agissantes, qui produiront un travail positif, de sorte que l'énergie cinétique du système ira toujours en croissant.

» L'accroissement d'énergie cinétique peut être très petit, et nul à la limite. Dans ce cas, le mouvement sera réversible.

» Pour qu'un système isolé soit stable, il faut qu'aucune variation virtuelle ne puisse se produire avec augmentation de l'énergie cinétique, c'est-à-dire que $\Sigma\, dV$ soit toujours nul, en étendant le signe Σ à toutes les parties du système. Mais $\Sigma\, dU$ est déjà nul. Le rapport $\frac{dU}{dV}$ doit donc être constant pour qu'aucune partie du système ne puisse gagner d'énergie aux dépens des autres. Le rapport $\frac{dU}{dV}$ est caractéristique de la température T, il est fonction de T, soit $f(T)$.

» Dans un cycle de Carnot, soit dV l'énergie cinétique perdue par la source chaude à température T_1, et gagnée par la source froide, à température T_2. L'énergie totale perdue par la source chaude sera $f(T_1)\,dV$, et la source froide gagnera $f(T_2)\,dV$; la différence est le travail externe, et le rendement du cycle est $\frac{f(T_1)-f(T_2)}{f(T_1)}$ expression qui doit s'identifier avec $\frac{T_1-T_2}{T_1}$. On aura donc

$$\frac{dU}{dV} = MT.$$

M est indépendant des corps en présence et de la température. L'énergie cinétique V s'identifie avec l'entropie $\int\frac{dU}{T}$.

» L'énergie totale croît avec la température, puisqu'on produit de la chaleur en dépensant du travail mécanique. Deux corps de température inégale T et $T + dT$, mis au contact, prennent une température intermédiaire commune, le corps chaud cédant au corps froid une quantité positive dU d'énergie totale; le système gagne une quantité d'énergie cinétique $dU\left[\frac{1}{MT} - \frac{1}{M(T+aT)}\right]$, qui est positive, le phénomène étant irréversible. M est donc positif.

» La force φ' ne peut pas avoir la forme exponentielle $\frac{1}{r^n}$, comme l'attraction astronomique; car le rapport $T = \frac{\Sigma(3\varphi' + r\varphi'')\,dr}{\Sigma(\varphi' + r\varphi'')\,dr}$ se réduirait à $\frac{n-3}{n-1}$, et serait indépendant de r.

» La condition d'équilibre devant être satisfaite pour toute variation virtuelle, il y a autant d'équations d'équilibre que de variables indépendantes; toutes les distances r sont donc déterminées à chaque température.

Cependant les gaz peuvent, à une même température, occuper un volume variable. Il faut donc qu'une des équations d'équilibre soit satisfaite, quel que soit le volume. C'est ce qui se produit, si l'on admet qu'à température constante : 1° l'énergie totale interne du gaz ne varie pas (*loi établie par l'expérience*); 2° l'énergie cinétique ne dépend que du volume et non de la pression. Le travail total de la détente, à température constante, se réduisant au travail externe $A p\, dv$, la condition d'équilibre devient

$$A p\, dv = MT f(v)\, dv,$$

équation qui peut toujours être satisfaite pour une valeur convenable de $p = \frac{MT}{A} f(v)$. Quel que soit le volume offert au gaz par son enveloppe, cette pression s'établira. Les deux lois admises ont pour conséquence la loi de Gay-Lussac. Si, de plus, la fonction $f(v)$ est de la forme $\frac{K}{v}$, on retrouvera la loi de Mariotte. Le coefficient K est indépendant de la température; il est constant pour les gaz simples pris en proportions équivalentes.

» L'énergie cinétique étant fonction du volume, il faut rejeter entièrement la théorie cinétique des gaz.

» Tandis que le rendement des machines thermiques est limité, celui des machines électriques est théoriquement parfait. On peut transformer intégralement en travail l'énergie fournie par un corps électrisé dont on diminue la charge. Or, si l'on passe d'un état permanent à un autre état permanent, il est impossible, d'après le postulat énoncé, de faire du travail avec de l'énergie cinétique. Le surcroît d'énergie d'un système électrisé sur un système neutre est donc intégralement de l'énergie potentielle.

» Soit une transformation d'un corps, changement d'état, réaction chimique, qui accroît de ΔU l'énergie totale, et de ΔV l'énergie cinétique de ce corps. ΔU étant emprunté aux corps voisins à la température T de la transformation, ces corps perdent une quantité d'énergie cinétique $\frac{\Delta U}{MT}$. Le système du corps transformé et des corps voisins a pris un surcroît d'énergie cinétique $\Delta V - \frac{\Delta U}{MT}$, qui doit être positif pour que la transformation soit possible. On retrouve donc la condition bien connue

$$\Delta U - MT\,\Delta V < 0.$$

» Mais cette condition dépend essentiellement de la source d'énergie. Si le surcroît ΔU est emprunté simultanément à de l'énergie calorifique H et à de l'énergie électrique P, la variation d'énergie cinétique, qui doit être positive, est $\Delta V - \frac{H}{MT}$, et la condition nécessaire du phénomène devient

$$\Delta U - MT\,\Delta V - P < 0.$$

» Si P est négatif, c'est-à-dire si la réaction alimente une pile électrique, $MT\,\Delta V - \Delta U$ est le maximum d'énergie que la pile puisse fournir. »

OPTIQUE. — *Sur les indices de réfraction des mélanges des liquides.* Note de MM. **J. de Kowalski** et **Jean de Modzelewski**, présentée par M. Lippmann.

« L'expérience a démontré qu'en général la constante diélectrique d'un mélange n'est pas liée par une loi simple à la constante diélectrique de chaque corps séparé.

» James-C. Philip (*Zeitschrift für phys. Chemie*, Vol. XXIV), d'une part, et Coolidge (*Wiedemann Annalen*, Vol. LXIX, p. 149), de l'autre, ont étudié ce sujet très spécialement.

» J.-C. Philip a essayé les deux formules suivantes :

$$\text{(1)}\qquad \frac{\sqrt{k-1}}{d}\,100 = \frac{\sqrt{k_1-1}}{d_1}p_1 + \frac{\sqrt{k_2-1}}{d_2}(100-p_1),$$

$$\text{(2)}\qquad \frac{k-1}{k-2}\,\frac{100}{d} = \frac{k_1-1}{k_1+2}\,\frac{p_1}{d_1} + \frac{k_2-1}{k_2+2}\,\frac{100-p_1}{d_2}.$$

» Dans ces formules, k signifie la constante diélectrique du mélange ; k_1 la constante diélectrique d'une des composantes ; k_2 la constante diélectrique de l'autre ; d le poids spécifique de la première et d_2 de la seconde des composantes ; p_1 signifie le poids de la première composante dans 100^{gr} de la solution.

» Philip trouve que ni l'une ni l'autre de ces formules ne sont conformes aux résultats obtenus par les expériences.

» Comme l'indice de réfraction est étroitement lié à la constante diélectrique, il était intéressant de voir si ces anomalies se retrouvent encore pour l'indice de réfraction des mélanges.

» Dans ce but, nous avons déterminé l'indice de réfraction et la densité

des mélanges d'éther avec du chloroforme, de l'alcool éthylique avec la benzine, du toluol avec le même alcool.

» Dans les Tableaux suivants, qui comprennent les résultats obtenus, n signifie l'indice de réfraction du mélange pour la raie jaune du sodium; N_1 l'indice de réfraction du mélange, calculé d'après la formule

$$(3)\qquad \frac{N_1-1}{d}=\frac{n_1-1}{d_1}p_1+\frac{n_2-1}{d_2}(100-p_1);$$

N_2 l'indice de réfraction du mélange calculé d'après la formule

$$(4)\qquad \frac{N_2^2-1}{N_2^2+2}\,\frac{100}{d}=\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\,\frac{p_1}{d_1}+\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\,\frac{100-p_1}{d_2},$$

où les notations correspondent aux formules (1) et (2).

Alcool éthylique-Benzène.

	Poids d'alcool sur 100gr de la solution.	d.	N.	N_1.	N_2.
1	0,000	0,88153	1,50165	»	»
2	0,343	0,88116	1,50061	1,50111	1,5005
3	2,296	0,87910	1,49760	1,49880	1,4977
4	3,337	0,87710	1,49560	1,49580	1,4954
5	5,527	0,87560	1,49237	1,49282	1.4922
6	12,117	0,86944	1,48234	1,48286	1,4825
7	13,242	0,86810	1,48000	1,48101	1,4800
8	17,960	0,86355	1,47314	1,47387	1,4728
9	28,682	0,85398	1,45687	1,45825	1,4567
10	41,319	0,84304	1,43864	1,44099	1,4385
11	46,249	0,83887	1,43171	1,43344	1,4317
12	52,830	0,83335	1,42251	1,42438	1,4226
13	69,238	0,81964	1,40053	1,40216	1,4006
14	85,375	0,80623	1,38008	1,38084	1,3802
15	100,000	0,79405	1,36193	»	»

Alcool éthylique-Toluol.

	Poids d'alcool sur 100gr de la solution.	d.	n.	n_1.	n_2.
1	100,000	0,79373	1,36136	»	»
2	85,869	0,80422	1,37875	1,37891	1,3894
3	66,260	0,81841	1,40396	1,40407	1,4113
4	55,346	0,82622	1,41821	1,41885	1,4245
5	51,166	0,82921	1,42381	1,42438	1,4294
6	42,173	0,83597	1,44185	1,43653	1,4406
7	28,921	0,84553	1,45417	1,45454	1,4571
8	17,578	0,85438	1,47137	1,47152	1,4628
9	00,000	0,86753	1,49551	»	»

Chloroforme-Éther.

	Poids du chloroforme sur 100gr de la solution.	d.	n.	n_1.	n_2.
1	100,000	1,4763	1,44406	»	»
2	83,064	1,2516	1,41901	1,41740	1,4169
3	70,830	1,1346	1,40662	1,4047	1,4038
4	57,095	1,0242	1,39401	1,3920	1,3921
5	49,858	0,97796	1,38919	1,3878	1,3882
6	45,443	0,94693	1,38375	1,3837	1,3336
7	33,103	0,84844	1,37104	1,3698	1,3709
8	16,704	0,78850	1,36288	1,3628	1,3628
9	00,000	0,71691	1,35287	»	»

» Nous voyons d'après ces résultats que la formule (3) et la formule (4) permettent également bien de calculer les indices de réfraction d'après la loi des mélanges.

» On peut expliquer ce fait de la manière suivante : La constante diélectrique k peut être exprimée, d'après Drude, par l'équation

$$k = A + \Sigma\vartheta, \tag{5}$$

où A est le membre indépendant du temps dans la formule de dispersion et $\Sigma\vartheta$ signifie la somme des constantes diélectriques des groupes d'atomes du corps dont la période de vibrations est dans l'ultra-rouge. Autrement dit, la différence entre la constante diélectrique et le carré de l'indice de réfraction pour des ondes très longues dépend de l'absorption du corps dans la partie ultra-rouge du spectre.

» Si donc on ne trouve pas, pour l'indice de réfraction, les anomalies signalées pour la constante diélectrique du mélange des corps étudiés, on peut l'expliquer en admettant que ce n'est que l'absorption dans l'infra-rouge qui change dans ce mélange d'une manière irrégulière. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable qu'on peut s'attendre aux changements moléculaires, au sein des mélanges étudiés.

» Les études cryoscopiques le prouvent pour les mélanges des alcools avec les hydrocarbures. Le grand développement de chaleur lors du mélange de l'éther avec le chloroforme l'indiquerait aussi. »

ÉLECTRICITÉ. — *Les ondes hertziennes dans les orages.* Note de M. F. **Larroque**, présentée par M. A. Cornu.

« L'influence que les tempêtes orageuses exercent à des milliers de kilomètres sur les personnes affectées de certaines maladies nerveuses, et cela bien avant que les instruments annoncent l'approche du phénomène atmosphérique, m'avait induit à penser que les ondes hertziennes émises par les massifs orageux étaient susceptibles de parvenir par propagation successive (relais) à des distances énormes en suivant la moyenne et la haute atmosphère, et devaient ainsi contribuer à l'extension des troubles atmosphériques et provoquer les états nerveux que l'on constate chez certains sensitifs.

» Avec le dispositif suivant, qui réalise un système élémentaire de télégraphie sans fil, je suis parvenu à vérifier l'exactitude de mes prévisions. Considérant un massif orageux en convection d'un côté avec la terre et de l'autre avec la moyenne et la haute atmosphère comme *poste transmetteur*, j'ai simplement constitué un *poste récepteur* au moyen d'un plateau horizontal en zinc, de 40^{cm} de diamètre, exposé à l'air libre et relié à une prise de terre par un fil en cuivre de 1^{mm} de diamètre, lequel traverse une chambre murée et obscure à l'intérieur de laquelle il présente une solution de continuité pourvue d'un micromètre à étincelles. On observe les étincelles sans grossissement.

» Pendant le grand trouble atmosphérique de ce mois de juin 1901, plusieurs séries d'observations nocturnes ont été faites. Je n'en citerai que deux : celle qui, au début de la tourmente en Europe, coïncida avec l'orage de neige signalé sur les Grampians (Écosse), et une autre effectuée durant un orage qui, dans la nuit du 18 au 19, était, du département des Alpes-Maritimes, visible sur la Corse. Dans les deux cas le ciel était parfaitement serein au lieu des observations.

» Je me permets d'attirer l'attention de l'Académie sur l'importance probable, en météorologie, des rayons de force électrique. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Acidimétrie de l'acide arsénique.* Note de MM. A. **Astruc** et J. **Tarbouriech.**

« Nous avons repris et complété l'étude de la saturation de l'acide arsénique par les bases, déjà indiquée sommairement par MM. Joly et Blarez.

» Nos essais ont porté sur une solution décinormale d'acide arsénique;

les solutions de bases alcalines, de baryte et de strontiane étaient également décinormales; la solution de chaux titrait $1^{gr},60$ de $Ca(OH)^2$ par litre.

» Nous avons constaté qu'une molécule d'acide arsénique est saturée vis-à-vis du méthylorange par une molécule de potasse, de soude et d'ammoniaque, et par une demi-molécule de baryte, de strontiane ou de chaux; l'opération, effectuée soit à froid, soit à chaud, donne des résultats identiques, et en tous points comparables à ceux que fournit l'acide phosphorique dans les mêmes conditions.

» Les résultats obtenus avec la phénolphtaléine présentent quelques particularités.

» A froid, la neutralisation d'une molécule d'acide arsénique est obtenue par deux molécules de base alcaline, ou par une molécule de base alcalino-terreuse. A la température de l'ébullition, les premières se comportent encore de la même façon, mais on observe pour les secondes des différences notables; le virage du colorant ne se produit qu'après l'addition de $1^{mol},5$ de chaux, de baryte ou de strontiane.

» Si l'on compare ces données à celles fournies par l'acide phosphorique, on constate les différences suivantes: A la température ordinaire, une molécule d'acide phosphorique demande, pour la saturation vis-à-vis de la phénolphtaléine, $1^{mol},4$ environ de chaux ou de strontiane, et une molécule de baryte; une molécule d'acide arsénique exige seulement une molécule de ces mêmes bases; cependant, si l'on effectue l'opération en s'aidant de la chaleur, on obtient ainsi directement des arséniates trimétalliques.

» La saturation des arséniates monométalliques en présence de phénolphtaléine donne des résultats du même genre.

» Mais l'acidimétrie de l'acide arsénique peut être effectuée en présence d'un sel alcalino-terreux, et les résultats obtenus méritent d'être rapprochés de ceux qui ont déjà été indiqués à propos de l'acide phosphorique.

» Nous rappellerons que l'opération se fait de la façon suivante: A une solution d'acide phosphorique, de phosphate monométallique ou dimétallique, on ajoute une quantité quelconque de chlorure alcalino-terreux, et un excès de solution alcaline titrée; on détermine ensuite l'excès d'alcali au moyen d'une solution titrée acide; dans ces conditions tout l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate trimétallique alcalino-terreux.

» Les résultats sont différents avec l'acide arsénique. En opérant de la même manière, et à froid, on constate, par l'addition de l'excès de potasse ou de soude, la formation d'un précipité abondant et gélatineux d'arséniate trimétallique alcalino-terreux; mais en ajoutant la solution acide jusqu'à disparition de la coloration rosée, due à la phénolphtaléine, ce précipité se dissout peu à peu, de sorte que la quantité d'alcali entrant en réaction indique seulement la formation d'un arséniate dimétallique alcalino-terreux. Toutefois, il est à noter qu'à l'ébullition le précipité d'arséniate trimétallique qui se forme prend un aspect cristallin, reste indissous, et ne se transforme plus par l'addition d'acide titré en arséniate dimétallique.

» *En résumé*, la saturation de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique par les bases alcalines ne présente pas de différence sensible; au contraire elle diffère sur plusieurs points avec les bases alcalino-terreuses; en particulier le sel trimétallique obtenu à froid et en liqueur étendue par l'acide arsénique, en présence des alcalis et d'un excès de chlorure alcalino-terreux, se transforme en dimétallique dès qu'on sature l'excès de base par un acide titré, ce qui n'a pas lieu avec l'acide phosphorique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la combinaison non colorante du tétrazotolylsulfite de sodium avec l'éthyle-β-naphtylamine et sa transformation en matière colorante.* Note de MM. **A. Seyewetz** et **Blanc**, présentée par M. A. Haller.

« On sait que le sulfite de sodium donne, avec les dérivés di et tétrazoïques, des combinaisons dans lesquelles les propriétés des diazoïques sont masquées; celles-ci, en effet, ne fournissent plus avec les amines et les phénols de matières colorantes, mais si l'on expose à la lumière le dérivé sulfité additionné de l'amine ou du phénol, la matière colorante prend naissance.

» Nous avons recherché le mécanisme de cette réaction dans le cas particulier du tétrazotolylsulfite de soude et de l'éthylnaphtylamine-β, ayant reconnu qu'en mélangeant ces deux substances on pouvait obtenir une combinaison non colorante qui, après avoir été isolée, est susceptible de donner sous l'action de la lumière la même matière colorante que le mélange des réactifs. Nous avons déterminé d'une part la constitution du composé non colorant, d'autre part celle de la matière colorante.

» 1° *Combinaison du dérivé tétrazoïque de la tolidine avec le sulfite de soude.* — Nous avons constaté que, pour obtenir dans cette combinaison le meilleur rendement, il fallait une quantité de sulfite de soude égale au triple de la quantité théorique; mais, malgré l'excès de sulfite de soude employé, la formule du composé correspondait toujours à la combinaison d'une molécule de tétrazotolidine pour deux molécules de sulfite de soude. Ce dérivé sulfité cristallisé dans une solution de sulfite de soude à 10 pour 100, puis lavé à l'eau froide saturée de dérivé tétrazosulfité, répond à la composition suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 - C^6H^3 - Az = Az - SO^3Na \\ \qquad\quad | \\ CH^3 - C^6H^3 - Az = Az - SO^3Na \end{array}$$

» 2° *Combinaison du tétrazotolylsulfite de soude avec l'éthylnaphtylamine* β. — Si l'on mélange une solution aqueuse de tétrazotolylsulfite de soude à une solution de chlorhydrate d'éthylnaphtylamine β, on obtient un précipité huileux jaune orangé qui, au bout de quelques heures de repos, se sépare en un produit jaune cristallin. C'est avec une molécule de tétrazosulfite pour deux molécules d'éthylnaphtylamine que l'on obtient le meilleur rendement. On est obligé d'opérer sur un assez grand volume de solution, étant donnée la faible solubilité de l'amine employée (7^{gr} à 8^{gr} par litre à 12°), et l'on ajoute à la solution 1^{cc} d'acide chlorhydrique par litre d'eau pour éviter la dissociation du chlorhydrate par l'eau.

» On peut obtenir de suite le composé jaune cristallin par agitation du produit huileux avec une très petite quantité d'alcool froid.

» Le produit est purifié par cristallisation dans l'eau alcoolique à 30 pour 100 chauffée vers 80°; il faut éviter de dépasser cette température, car au-dessus la transformation partielle du composé non colorant en matière colorante rouge se produit.

» *Propriétés.* — Cristaux jaune orangé, se décomposant sans fondre vers 160°, insolubles dans l'eau froide, très peu solubles à chaud, assez solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud, insolubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Par les acides étendus à l'ébullition, ou à froid par les acides concentrés, il se dégage de l'acide sulfureux. Avec les alcalis, on obtient au sein de l'alcool un précipité très peu soluble dans l'eau et l'alcool. Par ébullition prolongée avec l'alcool, il se dégage de l'acide sulfureux et le produit se transforme en une matière colorante. Ce composé répond à la formule

$$(C^2H^5)HAz-C^{10}H^6-\underset{}{\overset{SO^3H}{Az}}-AzH-\overset{CH^3}{C^6H^3}-\overset{CH^3}{C^6H^3}-AzH-\underset{SO^3H}{Az}-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5).$$

» *Hypothèse sur la constitution de la combinaison.* — On peut admettre que le tétrazotolylsulfite de soude réagit sur le chlorhydrate d'éthylnaphtylamine d'après l'équation

$$\begin{array}{l} \overset{CH^3}{C^6H^3}-Az=Az-SO^3Na \\ | \\ \underset{CH^3}{C^6H^3}-Az=Az-SO^3Na \end{array} + 2[C^{10}H^7-AzH(C^2H^5)HCl] = 2NaCl + \begin{array}{l} \overset{CH^3}{C^6H^3}-AzH-\overset{SO^3H}{Az}-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ | \\ \underset{CH^3}{C^6H^3}-AzH-\underset{SO^3H}{Az}-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \end{array}$$

(Combinaison non colorante.)

» On ne retrouve, en effet, plus de sodium dans cette combinaison, et si on la traite en solution alcoolique par la potasse ou par la soude, on obtient un sel de potassium ou de sodium très peu soluble dans l'eau et l'alcool, dans lequel la quantité de potassium correspond à la saturation exacte des deux SO^3H :

Trouvé................ 9,55 pour 100   Calculé pour $2SO^3H$... 9,58

» Les propriétés de cette combinaison concordent avec la formule que nous proposons : le corps n'est pas colorant et ne renferme pas de groupes chromophores. Il dégage de l'acide sulfureux par les acides sans donner pour cela de matière colorante avec l'acide chlorhydrique, par exemple, probablement d'après l'équation

$$\begin{array}{l} \quad CH^3 \qquad\qquad SO^3H \\ C^6H^3-AzH-Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ | \\ C^6H^3-AzH-Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ \quad CH^3 \qquad\qquad SO^3H \end{array} + 2HCl = 2H^2O + 2SO^2 + \begin{array}{l} \quad CH^3 \qquad\qquad Cl \\ C^6H^3-AzH-Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ | \\ C^6H^3-AzH-Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ \qquad\qquad\qquad\quad Cl \end{array}$$

» 3° *Transformation de la combinaison non colorante en matière colorante.* — Soumise à l'action de la lumière, la combinaison se transforme en matière colorante. Nous avons obtenu cette matière colorante pure en faisant bouillir la combinaison non colorante avec l'alcool pendant sept à huit heures, puis abandonnant la solution alcoolique au refroidissement. La matière colorante se sépare plus facilement par refroidissement que le composé non colorant. Nous avons constaté le départ de SO^2, que l'on retrouve dans la solution alcoolique, probablement d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} \quad CH^3 \qquad\qquad SO^3H \\ C^6H^3-AzH-Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ | \\ C^6H^3-AzH-Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ \quad CH^3 \qquad\qquad SO^3H \end{array} = 2SO^2 + 2H^2O + \begin{array}{l} \quad CH^3 \\ C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ | \\ C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^6-AzH(C^2H^5) \\ \quad CH^3 \end{array}$$

» *Propriétés.* — Poudre rouge; se décompose sans fondre à 150°, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble à chaud, assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'acétone et l'acide acétique, insoluble dans les acides étendus. Les acides concentrés donnent des solutions variant du violet au bleu.

» Nous avons identifié cette matière colorante avec celle obtenue directement par l'action du chlorhydrate d'éthylnaphtylamine sur le chlorure de tétrazotolidine. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le menthol sodé et sur de nouvelles méthodes de préparation de la benzylidènementhone.* Note de M. C. MARTINE, présentée par M. A. Haller.

« M. A. Haller [1] a constaté que les réactions qui se passent entre le bornéol sodé et les aldéhydes aromatiques telles que les aldéhydes benzoïque, anisique, pipéronylique, etc., diffèrent partiellement de celles observées par Claisen [2] dans l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le méthylate de sodium. Le bornéol sodé donne, en effet, dans ces conditions, à côté des éthers que l'équation de Claisen faisait prévoir, du benzylidènecamphre.

» M. A. Haller ayant, d'autre part [3], obtenu ce dernier composé en traitant le camphre sodé par l'aldéhyde benzoïque, il conclut, par analogie, que l'aldéhyde a pour effet de déterminer l'oxydation du bornéol sodé en camphre sodé, lequel subit alors la condensation.

» Il a paru intéressant de rechercher si cette nouvelle réaction peut être étendue aux alcools secondaires en général. J'ai commencé cette étude par le menthol.

» Opérant comme dans le cas du bornéol sodé, on obtient, à partir de 100^{gr} de menthol, 120^{gr} d'une huile qui distille entièrement entre 182° et 185° sous 10^{mm} de pression. Chauffée pendant une demi-heure au bain-marie avec une solution alcoolique concentrée de potasse, elle fournit, après séparation de benzoate de potassium et par distillation dans le vide, 30^{gr} d'un mélange de menthol et d'alcool benzylique et 32^{gr} d'un liquide bouillant à 195°-196° sous 15^{mm}. Celui-ci, traité par une solution concentrée d'acide bromhydrique dans l'acide acétique cristallisable, donne instantanément un produit cristallisé qui, après des cristallisations répétées dans l'alcoo bouillant, se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses fondant à 115°. Ces cristaux (22^{gr}) sont analogues (l'analyse confirme leur composition) au bromhydrate de ben-

(1) *Comptes rendus*, p. 688; mars 1900.
(2) *Ber.*, t. XX, p. 696.
(3) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22.

zylidènementhone décrit par Wallach (¹); traités par l'éthylate de sodium, ils donnent la benzylidènementhone

```
              CH³
               |
              CH
             /  \
      CH²  |      | C = CH — C⁶H⁵
           |      |
      CH²   \    /  CO
              CH
               |
              CH
             /  \
         CH³      CH³
```

dont l'oxime fond, ainsi que l'a signalé Wallach, à 160°-161°.

» Il sera parlé plus loin de l'huile qui reste après extraction des cristaux de bromhydrate.

» Différentes préparations ont donné pour le pouvoir rotatoire de la benzylidènementhone régénérée du bromhydrate des valeurs comprises entre $[\alpha]_D = +22°,8$ et $[\alpha]_D = +24°,3$.

» Wallach (*loc. cit.*) n'ayant indiqué dans son Mémoire ni les propriétés optiques de la menthone dont il était parti, ni le pouvoir rotatoire de la benzylidènementhone qu'il a obtenue, j'ai répété la préparation suivant la méthode qu'il a décrite (action de l'acide chlorhydrique sec sur un mélange équimoléculaire de menthone et d'aldéhyde benzoïque) à partir de la menthone gauche et de la menthone droite. *Dans les deux cas* on obtient le même chlorhydrate fondant à 140°, et, par la décomposition de ce dernier au moyen de l'éthylate de sodium, la même benzylidènementhone de pouvoir rotatoire compris entre $[\alpha]_D = +23°,2$ et $[\alpha]_D = +23°,75$.

» Ce résultat était d'ailleurs à prévoir, car la première conséquence du traitement par l'acide chlorhydrique est évidemment l'isomérisation de la menthone, ainsi que l'a constaté Beckmann (²).

» Dans l'espoir d'éviter les influences isomérisantes, j'ai appliqué la première méthode d'obtention du benzylidènecamphre, décrite par M. A. Haller (*loc. cit.*), à la préparation de la benzylidènementhone, et dans ce but j'ai fait réagir l'aldéhyde benzoïque sur les menthones sodées droite et gauche.

» 100^{gr} de menthone donnent dans ces conditions environ 80^{gr} d'une huile qui distille de 208° à 215° sous 28^{mm} de pression.

» Étant parti de menthones ayant comme pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D = -27°,8$ et $[\alpha]_D = +26°,6$, j'ai obtenu, *dans les deux cas*, une huile qui se transforme partiellement, par addition de la solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique, en un même bromhydrate qui, décomposé par l'éthylate de sodium, donne la benzylidènementhone droite déjà décrite.

» Quant au résidu provenant de l'extraction du bromhydrate, il donne, aussi bien

(¹) *Ber.*, t. II, p. 1599; 1896.
(²) *Ann.*, t. CCL, p. 325.

dans ce dernier cas que dans le premier mode de préparation indiqué (action de l'aldéhyde benzoïque sur le menthol sodé), après ébullition avec une solution alcoolique de potasse et rectification dans le vide, une huile à même point d'ébullition que la benzylidènementhone et fournissant à l'analyse des résultats qui concordent avec la formule de ce dernier composé. Le pouvoir rotatoire de cette huile est de $[\alpha]_D = -23°,3$.

» Il y a lieu de penser que, dans ces deux modes de préparation, il se forme, en même temps que la benzylidènementhone décrite par Wallach (benzylidènementhone droite), un isomère optique de pouvoir rotatoire égal et de sens contraire ne donnant ni bromhydrate, ni oxime cristallisés. C'est une opinion que je me propose de vérifier.

» Quoi qu'il en soit, il est dès à présent hors de doute :

» 1° Que le menthol sodé se comporte comme le bornéol sodé vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, et qu'il donne dans ces conditions de la benzylidènementhone ;

» 2° Que la réaction se passe néanmoins en partie suivant l'équation donnée par Claisen (les éthers eux-mêmes n'ont pas été isolés, mais leurs produits de saponification ont pu être mis en évidence : acide benzoïque, menthol et alcool benzylique).

» 3° Que la benzylidènementhone peut aussi être obtenue en traitant la menthone sodée par l'aldéhyde benzoïque.

» Il convient d'ajouter, en outre, que le mode d'obtention à partir de la menthone sodée semble corroborer l'hypothèse de M. A. Haller, rapportée en tête du présent Mémoire, sur les différents stades de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le bornéol sodé. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaison du camphre avec l'aldéhyde β-oxy-α-naphtoïque.* Note de M. **André Helbronner**, présentée par M. Haller.

« M. A. Haller (¹) a montré que le camphre est susceptible de s'unir avec un certain nombre d'aldéhydes aromatiques pour donner des composés parfaitement définis cristallisés répondant à la formule

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C = CH - R. \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

(¹) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22; 1891.

» Il était intéressant de savoir s'il se produisait une combinaison analogue avec l'aldéhyde β-oxy-α-naphtoïque.

» Nous n'avons pas pu opérer avec l'aldéhyde lui-même. En effet, le sodium du camphre sodé s'est porté sur l'hydrogène de l'OH pour donner la combinaison sodique.

» Nous avons eu recours à des éthers-oxydes de cet aldéhyde.

» Nous avons préparé le camphre sodé suivant les indications données par M. Haller [1].

» L'éther éthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque $C^{10}H^6\langle{}^{CHO}_{OC^2H^5}$ a été préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur la combinaison sodique de l'aldéhyde. Ce corps cristallisé fond à 115°. L'éther méthylique a été obtenu par le même procédé.

» L'aldéhyde oxynaphtoïque a été obtenu par le procédé donné par M. Fosse [2], procédé qui donne de très bons rendements.

» Au camphre sodé dissous dans le toluène on a ajouté la quantité théorique d'éther éthylique $C^{10}H^6\langle{}^{CHO}_{OC^2H^5}$. Le mélange s'échauffe; on l'agite énergiquement. Il se prend en masse. On termine la réaction en chauffant au bain-marie. On traite par l'eau; on entraîne par la vapeur, qui élimine le camphre, le toluène et la plus grande partie de l'aldéhyde. Le résidu est mis à cristalliser dans l'alcool, et l'on obtient alors des cristaux blancs brillants, très réfringents, appartenant d'une façon très nette au système hexagonal.

» L'analyse nous a conduit à la formule $C^{23}H^{26}O^2$ ou

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH - C^{10}H^6 - OC^2H^5\\ |\\ CO\end{array}\right.,$$

corps que l'on peut désigner sous le nom d'*éthoxynaphtalcamphre*.

» *Propriétés*. — Ce corps fond à 100°, en une huile jaune; il est peu soluble à froid dans l'alcool, très soluble à chaud; il se dissout facilement dans la benzine, le toluène, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique.

» Par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient une belle coloration rouge-sang, qui disparaît par addition d'eau.

» *Pouvoir rotatoire*. — Nous avons mesuré l'activité optique de ce corps, nous avons trouvé des chiffres inférieurs à ceux donnés pour le composé type, le *benzalcamphre* de M. Haller.

» En observant le pouvoir rotatoire spécifique dans une solution

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22; 1891.
(2) *Bulletin de la Société de Chimie*, t. XXV, p. 371.

alcoolique à 5,32 pour 100, nous avons trouvé que celui-ci était égal à $[\alpha]_D = +121°,13$.

» *Réduction de l'éthoxynaphtalcamphre.* — Nous avons réussi à réduire le composé précédent en solution alcoolique par l'action de l'amalgame de sodium, nous avons obtenu le produit hydrogéné correspondant :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH - CH^2 - C^{10}H^6 - OC^2H^5 \\ | \\ CO\end{array}\right.,$$

analogue au benzylcamphre de M. Haller [1], obtenu par réduction du benzalcamphre.

» *Propriétés.* — Ce corps fond à 112°. Son pouvoir rotatoire spécifique est égal à $[\alpha]_D = 52°,8$. On voit que le pouvoir rotatoire du produit de réduction est inférieur à celui des naphtalcamphres. Le benzylcamphre offre sur le benzalcamphre le même exemple de régression.

» Nous avons obtenu le produit de condensation analogue au précédent, en combinant avec le camphre l'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque :

» *Métoxynaphtalcamphre* $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH - C^{10}H^6 - OCH^3 \\ | \\ CO\end{array}\right.$. — Ce corps fond à 78°. Il cristallise dans le système hexagonal. Son pouvoir rotatoire spécifique, peu différent de l'éthoxynaphtalcamphre, est égal à $[\alpha]_D = +119°,86$.

» *Produit de réduction* $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH - CH^2 - C^{10}H^6 - OCH^3 \\ | \\ CO\end{array}\right.$. — Nous l'avons obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur le corps précédent. Ce corps fond à 96°. Son pouvoir rotatoire spécifique est de $[\alpha]_D = 51°,8$. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la bromacétophénone sur l'acétylacétone sodée.* Note de M. **Fr. March**, présentée par M. Haller.

« Les chlorures d'acides réagissant sur les dérivés sodés des β-dicétones fournissent une méthode de préparation des tricétones dans lesquelles les trois groupes cétoniques CO sont reliés au même atome de carbone. En

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22; 1891.

faisant agir la bromacétone sur l'acétylacétone sodée, M. Magnanini [1] a essayé d'obtenir une tricétone de la forme $\begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} \rangle CH - CH^2 - CO -$, mais il n'a pu réussir qu'à préparer avec de très mauvais rendements le produit de condensation de cette tricétone avec l'ammoniaque, sans isoler la tricétone elle-même $(CH^3 - CO)^2 = CH - CH^2 - CO - CH^3$.

» J'ai obtenu une tricétone de ce type en faisant agir la bromacétophénone sur l'acétylacétone sodée. La réaction se passe suivant l'équation

$$(CH^3 - CO)^2 = CHNa + CH^2Br - CO - C^6H^5$$
$$= NaBr + (CH^3 - CO)^2 = CH - CH^2 - CO - C^6H^5.$$

» *Tricétone* $(CH^3 - CO)^2 = CH - CH^2 - CO - C^6H^5$. — On obtient cette tricétone en ajoutant à 40gr d'acétylacétone 9,2 de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu et ensuite 80gr de bromacétophénone. La réaction commence à froid, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à réaction neutre au tournesol. Après refroidissement, on additionne la masse d'acétate de cuivre en solution concentrée. Il se forme un abondant précipité vert foncé qu'on essore, qu'on lave à l'eau distillée d'abord, puis à l'éther à plusieurs reprises jusqu'à ce que ce dernier passe incolore. On élimine ainsi la bromacétophénone en excès.

» On met alors la tricétone en liberté en traitant ce dérivé cuivrique par une solution étendue d'acide sulfurique; on essore à la trompe le produit légèrement jaunâtre formé, on le lave à l'eau distillée et on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther. On obtient ainsi 50gr environ de tricétone avec un rendement de 57 pour 100.

» L'analyse et la cryoscopie conduisent à la formule $C^{13}H^{14}O^3$. C'est le diacétylbenzoyléthane de formule

$$(CH^3 - CO)^2 = CH - CH^2 - CO - C^6H^5.$$

Il se présente en très beaux cristaux incolores, fondant à 57°-58°, solubles dans l'éther, dans l'alcool, surtout à chaud, dans le benzène, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

» En solution alcoolique, traité par le perchlorure de fer, il donne une coloration rouge très intense. Une solution concentrée de CO^3Na^2 le dissout lentement en prenant une coloration jaune.

» *Dérivé cuivrique* $C^{26}H^{26}O^6Cu$. — La tricétone dissoute dans l'alcool et traitée par une solution d'acétate de cuivre fournit un précipité vert foncé abondant. On le fait cristalliser dans le chloroforme, où il est très soluble. Il est insoluble dans l'éther, dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise par refroidissement, peu soluble dans le benzène. Chauffé, il fond à 219°-220° en une seconde au bloc Maquenne, puis se décompose.

---

(1) Magnanini, *Gazz. chim. Ital.*, t. XXIII, 1er Vol., p. 462.

» *Action de la soude.* — Si l'on traite le diacétylbenzoyléthane par une lessive de soude étendue et qu'on épuise au moyen de l'éther, on obtient une huile brune qui passe à la distillation entre 185°-190° sous 30mm en se décomposant partiellement. Elle présente tous les caractères de l'*acétophénonacétone* préparée par M. Paal [1] et a été identifiée avec cette dernière au moyen de la monoxime fondant à 122°-123° comme celle de l'acétophénonacétone.

» La liqueur alcaline, débarrassée d'acétophénonacétone, est évaporée à sec, acidulée par de l'acide sulfurique étendu, épuisée au moyen de l'éther et fournit ainsi quelques grammes d'un liquide bouillant de 110° à 125° et présentant l'odeur et toutes les propriétés de l'*acide acétique*. La tricétone est donc décomposée par la soude suivant l'équation

$$\begin{aligned}(CH^3 - CO)^2 = CH - CH^2 - CO - C^6H^5 + NaOH \\ = CH^3COONa + CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - CO - C^6H^5.\end{aligned}$$

» *Action de la semi-carbazide.* — Le chlorhydrate de semi-carbazide fournit avec la tricétone un produit se présentant en un feutrage de petites aiguilles fondant à 262°-264° au bloc Maquenne en se décomposant. L'analyse assigne à ce corps la formule $C^{14}H^{15}Az^3O^2$ correspondant à l'une des deux formules développées

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH^2 - CO - C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3 - C - C = C - CH^3 \\ \quad\quad \| \quad\quad | \\ \quad\quad Az \text{———} Az - CO\,Az\,H^2 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} \quad\quad\quad CO - CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3 - C - CH - CH = C - C^6H^5. \\ \quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad Az \text{—————} Az - CO - Az\,H^2 \end{array}$$

» Je me propose de poursuivre l'étude de ce composé pour décider entre les deux formules.

» Insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud, d'où il se précipite en flocons par addition d'eau, soluble dans l'éther.

» *Action de la phénylhydrazine.* — La phénylhydrazine se combine avec la tricétone et fournit une huile rouge cristallisant très difficilement. On obtient des cristaux incolores en employant comme dissolvant un mélange d'éther et d'alcool méthylique. Ces cristaux fondent à 87°-88°, sont solubles dans l'alcool, l'éther, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole. L'analyse et le dosage d'azote assignent à ce corps la formule $C^{19}H^{18}Az^2O$ qui, développée, conduit à

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH^2 - CO - C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3 - C - C - C - CH^3 \\ \quad\quad \| \quad\quad | \\ \quad\quad Az \text{———} Az - C^6H^5 \end{array} \quad \text{ou bien} \quad \begin{array}{l} \quad\quad\quad CO - CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3 - C - CH = CH - C - C^6H^5 \\ \quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad Az \text{—————} Az - C^6H^5 \end{array}$$

» Je poursuis l'étude du diacétylbenzoyléthane et de ses dérivés. »

---

[1] Paal, *Berichte*, t. XVI, p. 2865.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétylacétone.* Note de M. F. Leteur, présentée par M. A. Ditte.

« Si l'on soumet l'acétylacétone ou sa solution aqueuse à un courant d'hydrogène sulfuré, il ne se produit aucune action sensible. Ce gaz n'agit pas davantage sur la solution dans l'acide acétique cristallisable, même en présence d'acétate de soude fondu; mais si l'on soumet au même traitement une solution de 20^{gr} d'acétylacétone dans environ 100^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, il commence, au bout de quelques heures, à se déposer des flocons formés d'aiguilles enchevêtrées. Au bout d'une vingtaine d'heures, l'action semble terminée et l'on obtient un abondant dépôt cristallisé.

» Le produit solide est essoré à la trompe, puis lavé sur l'entonnoir même cinq ou six fois avec de l'acide chlorhydrique concentré pur. Cette opération a pour but d'entraîner une substance jaune, soluble dans cet acide et dont je n'ai pu encore déterminer la nature.

» Le résidu est ensuite exposé pendant deux ou trois jours dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de potasse en morceaux. Il se présente finalement sous forme d'une poudre blanche très légère, douée d'une odeur sulfurée très désagréable, peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans l'alcool bouillant.

» La cristallisation fractionnée dans ce véhicule donne une série de dépôts successifs d'aspects divers et fondant à des températures croissantes; elle ne permet pas d'obtenir une séparation nette.

» L'alcool méthylique, l'éther, le chlorure et le sulfure de carbone n'ont pas conduit à de meilleurs résultats. La sublimation dans le vide n'a pas eu plus de succès.

» J'ai alors eu recours à l'action d'un courant de vapeur d'eau sur le mélange solide ayant déjà subi deux cristallisations dans l'alcool bouillant. Il se dépose dans le réfrigérant des croûtes cristallines blanches douées d'une odeur camphrée. Le résidu solide est essoré à la trompe, séché, pulvérisé, puis soumis plusieurs fois au même traitement jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus sensiblement de produit volatil. Enfin, il est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

» Le corps ainsi isolé se présente en longs prismes aciculaires cannelés pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Leur solution dans l'éther laisse déposer des prismes aplatis terminés par des pointements octaédriques et appartenant au système triclinique. Ce corps commence à se volatiliser avant d'atteindre son point de fusion, situé entre 162° et 163°,5.

» Il est très soluble dans l'alcool à chaud, peu soluble à froid. A 20°,5,

100 parties d'alcool absolu en dissolvent 2,13 parties, tandis qu'à la même température 100 parties d'alcool à 95 pour 100 n'en dissolvent que 1,62 partie. Ces solubilités augmentent rapidement avec la température. Il est en outre soluble dans l'alcool méthylique, l'éther, le tétrachlorure de carbone et le benzène, mais totalement insoluble dans l'eau, qui le précipite de ses solutions.

» Le carbone et l'hydrogène ont été déterminés par des combustions au chromate de plomb ; le dosage du soufre a été effectué avec l'obus Mahler.

» Les analyses conduisent à la formule $C^5H^8S^2$ de l'acétylacétone disulfurée ou d'un polymère.

» La cryoscopie de sa solution benzénique a donné les nombres 243 et 242,2 au lieu de 264, qui correspond à $(C^5H^8S^2)^2$. Le corps isolé est donc un dimère de la pentanedithione 2,4.

» La partie du mélange primitif entraînée par la vapeur d'eau n'est pas constituée par un corps unique, mais par un mélange. Les premières portions, en effet, ont un point de fusion situé vers 108°, tandis que les dernières ne fondent que vers 155°.

» La cristallisation fractionnée dans l'alcool a permis d'isoler un autre corps bien cristallisé fondant entre 108° et 109°, dont je poursuis l'étude et qui fera l'objet d'une Communication ultérieure. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du fluorure de sodium dans la saccharification, par la séminase, des hydrates de carbone contenus dans les albumens cornés des graines de Légumineuses.* Note de M. H. **Hérissey**, présentée par M. Guignard.

« A la suite de nos recherches sur la composition de la graine de Caroubier, nous avons montré, M. Bourquelot et moi, que les ferments solubles sécrétés par l'embryon, au moment de la germination, sont capables de transformer les hydrates de carbone de l'albumen corné de la graine en sucres identiques à ceux obtenus par l'action des acides minéraux étendus et bouillants, c'est-à-dire en galactose et en mannose. La production de ce dernier sucre par un ferment soluble se trouvait ainsi démontrée pour la première fois (1).

» Nous avons établi en outre qu'il se produit de tels ferments, pendant

(1) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 614; 1899.

la germination, dans plusieurs autres graines de plantes de la même famille, comme la Luzerne et le Fenugrec; c'est au ferment ou à l'ensemble de ferments capables de saccharifier ainsi les hydrates de carbone de l'albumen de ces graines que nous avons donné le nom de *séminase* (¹).

» En réalité, la séminase existe même dans les graines à l'état de repos, ainsi que cela résulte de nos recherches sur les graines de Luzerne et d'Indigo (²). D'après des expériences personnelles plus récentes, il en va de même des semences de *Trigonella Foenum-græcum*, de *Robinia pseudo-acacia*, d'*Ulex europæus*, de *Cytisus Laburnum*, de *Sarothamnus scoparius*. Si l'on abandonne simplement à lui-même, vers 25°, en présence d'un excès de chloroforme, un mélange d'eau et de graines préalablement moulues, on constate que le mélange, d'abord épais et visqueux, se fluidifie peu à peu, de façon à pouvoir même être filtré, si la macération a été suffisamment prolongée (2 à 3 mois par exemple); il est alors possible d'isoler du liquide, à l'état de mannosehydrazone, une certaine quantité de mannose résultant de l'action de la séminase sur les hydrates de carbone de l'albumen de la graine.

» Dans ces conditions toutefois, la digestion de l'albumen, quoique nette et facile à démontrer, se fait avec une grande lenteur; cette raison, jointe à l'obligation dans laquelle je me trouvais d'opérer de semblables recherches en présence d'un antiseptique, m'a conduit à employer le fluorure de sodium à la place de chloroforme, pour étudier l'action de la séminase contenue dans les graines au repos. Cette étude a abouti à des résultats intéressants; elle a permis de constater, en effet, qu'en présence du fluorure de sodium la saccharification des hydrates de carbone contenus dans l'albumen est poussée suffisamment loin pour qu'on puisse songer à utiliser pratiquement à la préparation de la mannosehydrazone les procédés suivis dans ces recherches. J'ai opéré sur deux graines à albumen abondant, celle de Caroubier et celle de Févier d'Amérique; je rapporterai seulement quelques-unes des nombreuses expériences que j'ai faites.

» *Expérience I.* — 500^{gr} de semences de Caroubier finement moulues ont été mises à macérer à l'étuve, à 33°-35°, dans 4000^{cc} d'eau distillée additionnés de 60^{gr} de fluorure de sodium (soit 1^{gr},50 pour 100 d'eau).

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 42 et 340; 1900.
(²) *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 903; 1900.

» Le mélange, d'abord épais et visqueux, est devenu graduellement très fluide; on l'a retiré de l'étuve au bout de neuf jours, puis, après vingt-quatre heures, exprimé et filtré. On a recueilli sensiblement 2700^{cc} de liquide contenant des sucres réducteurs; la roportion de ces derniers (évaluée en dextrose) a été déterminée par dosage à la liqueur de Fehling et trouvée égale à 43^{gr},86 pour 1000^{cc}. La totalité du liquide a été additionnée d'une quantité convenable d'acétate de phénylhydrazine, ce qui a déterminé rapidement à froid la formation d'un abondant précipité cristallisé de mannosehydrazone. Le précipité lavé à l'eau, à l'alcool à 95°, à l'éther, et séché, pesait 115^{gr}-116^{gr}; il était à peine jaunâtre et d'une pureté comparable à celle que présente le produit obtenu à partir du mannose cristallisé.

» Si l'on prépare un mélange d'eau et de semences dans les proportions indiquées ci-dessus, et si l'on a soin, avant l'addition de fluorure de sodium, de porter le mélange quelque temps à l'autoclave vers 105°, de façon à détruire complètement tout ferment, on constate que le mélange ainsi obtenu reste entièrement solide, même après un mois de séjour à l'étuve. La saccharification des hydrates de carbone de l'albumen reconnaît donc bien exclusivement, comme cause, une action diastasique sur laquelle intervient seulement d'une manière favorable le fluorure de sodium.

» L'expérience a été faite simultanément en employant, comme antiseptique, le chloroforme (60^{cc} pour 4000^{cc} d'eau). La saccharification de l'albumen s'est faite beaucoup plus lentement qu'en présence du fluorure de sodium, et, après quatorze jours d'étuve à 33°-35°, 1000^{cc} de liquide renfermaient seulement 8^{gr},61 de sucre réducteur.

» Le mélange témoin, porté à l'autoclave avant addition de chloroforme, est resté complètement solide.

» *Expérience II.* — 500^{gr} de semences de Févier d'Amérique finement moulues ont été mises à macérer à 33°-35° dans 4000^{cc} d'eau additionnés de 60^{gr} de fluorure de sodium. Le mélange est devenu graduellement très fluide. On a retiré de l'étuve au bout de sept jours. Après refroidissement, on a exprimé, filtré et recueilli sensiblement 3500^{cc} de liquide. 100^{cc} de ce liquide additionnés d'acétate de phénylhydrazine ont donné 3^{gr},18 de mannosehydrazone à peine teintée en jaune. Après encore trente jours à 33°-35°, 100^{cc} de liquide donnaient 3^{gr},53 de mannosehydrazone.

» En présence du chloroforme comme antiseptique, la saccharification s'effectue avec une lenteur encore plus grande que pour les graines de Caroubier.

» Comme dans l'expérience I, les mélanges témoins dans lesquels on a détruit par la chaleur les diastases de la graine restent entièrement solides.

» Ces expériences montrent nettement l'influence favorable qu'exerce le fluorure de sodium dans la digestion, par la séminase, des hydrates de carbone des albumens cornés : comme le chloroforme ou les autres antiseptiques, le fluorure de sodium permet en premier lieu de poursuivre les recherches à l'abri de l'invasion des microorganismes; mais il présente en outre un immense avantage, c'est qu'en sa présence la saccharification par la séminase est relativement rapide et se poursuit très loin, comme en témoignent les chiffres indiqués plus haut. D'autre part, dans des expé-

riences analogues aux précédentes et comparativement au fluorure de sodium, j'ai utilisé à des doses semblables les fluorures de potassium et d'ammonium, ainsi que les fluorures acides de potassium et de sodium. Dans ces conditions, les résultats ont été beaucoup moins bons qu'avec le fluorure neutre de sodium. Ce dernier paraît donc l'antiseptique de choix dans l'ordre des recherches relatées dans cette Note.

» En terminant, je ferai remarquer comment, sous des influences *diastasiques* extrêmement simples à mettre en œuvre, il est facile de réaliser pratiquement, avec des rendements tout à fait avantageux, la préparation du mannose, que l'on peut sans difficulté isoler du mélange fermentaire à l'état de mannosehydrazone. »

ZOOLOGIE. — *Sur les centrosomes épithéliaux*. Note de M. **P. Vignon**, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« Un certain nombre d'auteurs estiment que le centrosome est un organe essentiel, même à la cellule quiescente, et dût cette dernière ne plus se diviser par mitose. Ils pensent que les recherches nouvelles, spécialement instituées dans le but de déceler les centrosomes, doivent les montrer partout. S'il en était ainsi, et par analogie avec le rôle que ses partisans lui font jouer dans la mitose, le centrosome constituerait le *centre dynamique* de la cellule. Or ce sont les mêmes auteurs qui soutiennent la théorie centrosomatique des granulations basilaires. Ne serait-on pas, par cela seul que le centrosome s'émietterait ainsi au pied des cils, en droit de leur objecter que la cellule ciliée serait désormais privée de centre dynamique? La théorie des granulations basilaires ne serait donc en aucune façon le corollaire obligé de la théorie générale du centrosome. Mais, puisque Zimmermann, Studnička, Henry, ainsi que moi-même, avons décelé jusque dans les cellules ciliées des formations comparables au centrosome, il est permis de se demander simplement si la présence de centrosomes vrais est démontrable, dans les cellules quiescentes, ciliées ou non, sans s'inquiéter plus longtemps, en vue de cette recherche, de la signification des granulations basilaires. Si, contrairement aux vues d'Heidenhain, Kostanecki et Wierzejski, Zimmermann, et tout récemment encore de Benda, de Zur Strassen, il est exceptionnel de rencontrer des centrosomes vrais dans les cellules qui ne doivent plus se diviser mitosiquement, on sera en droit de conclure que la cellule quiescente n'a, nor-

malement, aucun besoin d'un centre dynamique morphologiquement différencié.

» On sera plus équitable que Fischer en faisant deux parts parmi les centrosomes des auteurs. *Dans un premier groupe*, la présence de masses archoplasmiques spéciales, voire même de sphères munies de leurs rayons, authentifiera les granules qui se trouveront au centre de ces formations définies : si l'on tient à s'inscrire en faux contre les centrosomes décrits par Flemming, von Rath, Ballowitz, par exemple, il faut s'en prendre à la théorie générale du centrosome, théorie qui n'est pas en cause ici [1]. *Dans un second groupe*, nous classerons les granules qui restent en somme anonymes, parce qu'ils sont plongés dans un cytoplasma banal, ou, simplement, isolés de ce cytoplasma par une sphère incolore et sans structure interne, au sein de laquelle ils paraissent flotter comme une inclusion dans une vacuole. Il est d'ailleurs tout à fait abusif de faire de cette logette l'équivalent d'une sphère attractive. Or, c'est au second groupe qu'appartiennent l'immense majorité des centrosomes épithéliaux et, dans le cours de mes recherches, très variées et prolongées, je n'en ai encore jamais rencontré d'autres.

» Dans la plupart des épithéliums que j'ai examinés, je n'ai rien trouvé du tout. Lorsque j'ai trouvé quelque chose, les formations les plus dignes d'être prises pour des centrosomes se montraient très inconstantes (exemple : celles de l'intestin moyen, chez la larve de Chironome, ou du péritoine chez la Grenouille femelle adulte). Ailleurs, certaines logettes, munies d'un ou deux granules sphériques, trop sphériques, se voyaient, à peu près à la même place, dans un nombre considérable de cellules voisines; puis, à côté de cette région privilégiée, ou chez quelque autre animal, on ne trouvait plus rien du tout. (Exemple : cellules à membranelles de la branchie de *Mya*, cellules de la gouttière péripharyngienne chez *Phallusia*. J'ai trouvé des formations analogues, et même avec deux globules dans chaque sphère, dans la zone glandulaire supérieure de l'endostyle, chez *Anourella;* mais, cette fois, elles étaient sensiblement plus grosses que les centrosomes quiescents des auteurs, et il s'en retrouvait parfois d'autres sous le noyau.)

» Pour ce qui est des centrosomes des cellules ciliées du pharynx, chez la larve de Triton, je suis d'accord avec Studnička; mais je nie la constance de ces formations. J'en ai trouvé encore de toutes pareilles dans les cellules ciliées de l'oviducte, ou dans celles du péritoine, chez la Grenouille adulte.

» Fischer a fait ressortir ce qu'il y a de singulier, de la part de Zimmermann, à placer des centrosomes dans l'intérieur de la thèque, chez les cellules caliciformes. Hei-

---

[1] Encore faudrait-il tenir un compte exact des cas où la sphère est évidemment en état de régression.

denhain a confirmé les observations de Zimmermann. J'ai revu beaucoup de ces soi-disant centrosomes, parfois très bien définis; mais, le plus souvent, les granulations se montraient plus ou moins difformes, avec tous les intermédiaires désirables. Il y en avait souvent plusieurs par cellule; une fois, j'ai vu trois diplosomes typiques, absolument pareils, dans le même calice. Ailleurs, ils n'étaient plus dans le mucus, mais dans le cytoplasma, à côté du noyau. Ici, bien plus encore que dans le cas des cellules non muqueuses, les granules dans leur sphère semblent étrangers à la substance de la cellule; au reste, comme partout, dans un grand nombre de cellules, on n'en trouve pas.

» En terminant, je présenterai la critique des centrosomes vus par Joseph (1900) dans presque toutes les cellules de l'épiderme, chez l'*Amphioxus*. Il est certain que ces formations sont très suffisamment constantes, et placées bien où il faut, au-dessus du noyau. Mais, quand les cellules s'allongent, sur les papilles des cirrhes buccaux, il arrive que les granules s'accroissent beaucoup en volume, et sont remplacés par une ou plusieurs concrétions irrégulières, occupant une portion notable du sommet de la cellule. Chez un animal malade, j'ai vu, en très grand nombre, les sphères claires grandir, dévorer peu à peu le cytoplasma, englober même le noyau, qui dégénérait à leur intérieur. Nous acquérons ainsi la certitude que ces sphères, si pareilles à des vacuoles, en étaient bien réellement, même dans les cas les plus favorables en apparence aux partisans de la théorie du centrosome; si donc elles étaient des vacuoles, elles ne pouvaient pas représenter une masse archoplasmique.

» *En résumé*, en dehors des cas où la présence du granule appelé *centrosome* coexiste avec une différenciation caractéristique d'un état d'équilibre déterminé, les centrosomes, organes obligatoirement dynamiques, se comporteraient comme des substances inertes. Mais, ce qui simplifie le problème, dans la plupart des cas on ne voit rien, ou bien ce qu'on voit ne peut pas être un centrosome. »

BOTANIQUE. — *Observations sur la racine des Cryptogames vasculaires.*
Note de M. G. Chauveaud, présentée par M. Van Tieghem.

« En poursuivant mes recherches sur le développement des premiers tubes criblés j'ai eu l'occasion de faire les constatations suivantes relatives à la racine des Cryptogames vasculaires.

» *Équisétacées.* — 1° La séparation de l'écorce et de la stèle a lieu non seulement avant la séparation de l'écorce externe, comme on sait, mais elle précède même tout autre cloisonnement. Cette séparation est déjà effectuée quand se forment les cloisons radiales longitudinales qui subdivisent en plusieurs cellules chacun des trois segments externes ou corticaux.

» 2° Les éléments corticaux et stéliques, au lieu d'être superposés au début dans

le plan transversal, suivant six secteurs comme chez les Fougères, alternent entre eux. Les segments corticaux, au nombre de huit ou davantage, disposés en une seule assise, entourent les cellules stéliques, qui sont au nombre de trois seulement.

» 3° Ces trois cellules stéliques se cloisonnent ensuite pour donner les tubes criblés, les vaisseaux et le conjonctif de la stèle définitive, mais de telle façon qu'on ne peut à aucun moment distinguer une région péricyclique.

» *Salviniacées.* — 1° Dans la racine de l'Azolle, il y a une assise péricyclique en dehors des deux faisceaux ligneux.

» 2° Ces faisceaux sont composés chacun de deux vaisseaux.

» 3° De ces vaisseaux, l'externe, qui avait passé inaperçu, se différencie avant les tubes criblés, particularité jusqu'ici spéciale à cette racine.

» *Fougères.* — 1° La première assise détachée à la périphérie de la stèle regardée comme le péricycle donne naissance aux premiers tubes criblés. Certaines de ses cellules se dédoublent par une cloison tangentielle et les cellules filles internes évoluent en tubes criblés, tandis que les cellules filles externes acquièrent peu à peu les dimensions des cellules péricycliques non dédoublées.

» 2° D'autres tubes criblés se différencient ensuite directement en dedans des cellules péricycliques non dédoublées. Ces nouveaux tubes se trouvent placés sur le même arc que les premiers tubes criblés, de telle sorte que, dans la suite, on ne peut pas plus distinguer les deux sortes de tubes criblés, qu'on ne peut soupçonner les deux sortes de cellules péricycliques.

» La séparation tardive de l'écorce et de la stèle se traduit par la superposition radiale de leurs cellules (Fougères, Salviniacées), tandis que la séparation hâtive se traduit par l'alternance de leurs cellules (Équisétacées). »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la végétation du Nostoc punctiforme en présence de différents hydrates de carbone.* Note de M. R. **Bouilhac**, présentée par M. P.-P. Dehérain.

« Lorsque, dans une solution minérale ayant la composition suivante :

Eau distillée	1^{lit}
Sulfate de potassium	$0^{gr},2$
Sulfate de magnésium	$0^{gr},2$
Phosphate de potassium	$0^{gr},2$
Carbonate de calcium	$0^{gr},2$
Perchlorure de fer	traces

on introduit un petit fragment de Nostoc punctiforme contenant à sa surface des bactéries fixatrices d'azote, la plante se développe à la con-

dition d'être éclairée d'une façon convenable. Mais j'ai déjà montré que, si dans cette même solution on ajoute du glucose, le Nostoc punctiforme, privé d'une lumière suffisamment intense pour conserver la propriété de décomposer l'acide carbonique, végétera cependant et donnera des récoltes abondantes, car il pourra assimiler la matière organique mise ainsi à sa disposition ([1]). M. Radais en semant la *Chlorelle vulgaris* sur des matières organiques a encore obtenu à l'obscurité des cultures de cette plante ([2]).

» Le dextrose est-il une matière indispensable pour provoquer la végétation du Nostoc? Nous commençons à connaître dans certains cas particuliers l'influence qu'exerce la position des atomes dans la molécule, sur les phénomènes d'ordre biologique. Je me suis donc demandé si des sucres divers pourraient être utilisés dans les mêmes conditions par le Nostoc punctiforme mal éclairé.

» Je m'empresse de dire que quelques-uns des produits qui m'ont servi pour ces recherches m'ont été fournis soit par M. Maquenne, soit par M. Gabriel Bertrand, que je suis heureux de remercier ici.

» Les matras que j'ai employés pour les cultures expérimentales avaient la capacité d'un litre et contenaient généralement un demi-litre de ma solution nutritive. Ces solutions furent additionnées des matières organiques dont je voulais reconnaître l'influence; mais comme des expériences antérieures m'avaient appris dês cette époque que même le glucose employé à une dose aussi faible que celle de 1 pour 100 devenait nocif, la matière organique ajoutée fut toujours employée à une dose très faible. Toutefois certains matras ne contenaient que $0^{lit},1$ de la solution nutritive quand la matière organique était de celles qui sont difficiles à obtenir, et c'était le cas de la dioxyacétone, du sorbose, du tréhalose et de la perséite.

» Tous ces matras, au nombre de 40, furent portés dans une serre, voisine du laboratoire, et placés les uns à côté des autres sous une table où la lumière arrive toujours si faible que le Nostoc, semé simplement en solution minérale, ne se développe jamais.

» L'expérience dura trois mois, au cours desquels la température de la serre varia entre 20° et 30°.

» Dans ces conditions, un grand nombre de matières organiques employées soit à la dose de 0,3 pour 100, soit à celle de 0,6 pour 100, n'ont pu permettre à la plante de végéter; ce sont : la dioxyacétone, l'arabinose, le xylose, le lévulose, le galactose, le sorbose, le tréhalose, le mélézitose,

---

([1]) *Comptes rendus*, 1897 et 1898. — Étard et Bouilhac, *Comptes rendus*, 1898.
([2]) Radais, *Comptes rendus*, 1900.

le raffinose, la mannite, la glycérine, la dulcite, la perséite, la gomme arabique et la dextrine.

» Dans d'autres cas, j'ai obtenu des résultats positifs qui sont consignés dans le Tableau qui suit :

Numéro du matras.	Matière organique ajoutée.	Proportion de la matière organique.	Récoltes obtenues pesées à l'état sec.
			gr
7	Glucose	0,3 pour 100	0,15
8		0,6 »	0,32
15	Saccharose	0,3 »	0,25
16		0,6 »	0,34
17	Maltose	0,3 »	0,19
18		0,6 »	0,3
21	Lactose	0,3 »	Très faibles récoltes
22		0,6 »	dans les deux cas.
39	Amidon	0,3 »	Très belles récoltes
40		0,6 »	dans les deux cas.

» Je n'ai pu peser les récoltes obtenues en prenant de l'amidon, car la plante végète sur l'amidon transformé en empois, et il est difficile de l'en détacher.

» En ce qui concerne les résultats négatifs qui sont signalés, j'ai pensé qu'avant de conclure, il était nécessaire de reconnaître si les matières organiques n'avaient pas été employées à des doses nocives, bien que très faibles. Pour me renseigner, il me suffisait de changer mes matras de place, de les exposer à la lumière, et de reconnaître si, dans des conditions d'éclairement convenable, la plante végéterait normalement.

» J'ai observé ainsi que la bioxy-acétone, le sorbose, le tréhalose, la mannite, la dulcite, à la dose de 0,3 pour 100, ralentissaient la végétation du Nostoc et l'arrêtaient à celle de 0,6 pour 100.

» La dextrine entrave totalement la culture du Nostoc à la dose de 0,6 pour 100; mais à la dose de 0,3 pour 100, la plante végète bien.

» *Conclusions :* Le saccharose, le maltose et l'amidon sont susceptibles de remplacer le glucose pour cultiver le Nostoc punctiforme mal éclairé.

» Avec le lactose, on n'obtient qu'une très faible végétation.

» Il y a lieu de remarquer que le glucose ne saurait être remplacé par le lévulose, et que les matières qui ont permis le développement de la plante sont de celles qui, par hydrolyse, donnent aisément du glucose : vraisemblablement produit par des diastases sécrétées soit par les bactéries fixatrices, soit par le Nostoc. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Généralité de la fixation des métaux par la paroi cellulaire.* Note de M. **H. Devaux**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« J'ai déjà établi, dans une récente Communication à l'Académie ([1]), que certains métaux (Cu, Pb, Ag), présentés à l'état de sels dissous, sont fixés en particulier par la paroi cellulaire. Ce fait n'est pas spécial aux métaux nocifs, du moins ai-je pu le reconnaître pour tous les métaux présentant, avec une basicité forte, des réactions suffisamment sensibles.

» Il est facile de démontrer la fixation pour le Fer, le Nickel, le Cobalt et le Cadmium, en révélant ces métaux à l'état de sulfure, ou bien, dans le cas du Fer, de ferrocyanure. On constate que le métal *est pris spécialement par les tissus mous*. L'Or, le Platine, le Chrome (chlorure) ne subissent pas cette fixation, le Mercure à peine. Pour Zn, Mg, Al, qui doivent probablement être fixés, nous manquons de réactions assez sensibles; il faudrait agir sur des masses plus considérables de tissus.

» Pour les métaux alcalins et alcalino-terreux, la méthode spectroscopique est particulièrement indiquée; malheureusement elle ne donne pas les mêmes renseignements que les réactions colorées sur le lieu de fixation.

» Les coupes de plantes (pétioles d'*Aralia*, jeunes tiges de *Sambucus Ebulus* ou *nigra*, tiges de *Cucurbita*) sont au préalable complètement vidées de leur contenu cellulaire par macération dans l'eau de javelle. Puis les métaux (K, Ca), pouvant exister dans les parois, sont enlevés par l'eau acidulée. Si l'on porte une de ces coupes, ainsi nettoyées et lavées à l'eau pure, dans la flamme incolore du bec de Bunsen, cette flamme se colore en jaune. Examinée au spectroscope, elle ne montre que la raie du sodium. Ce métal provient de l'eau (distillée sur verre) qui a servi au lavage; j'ai vu sa proportion diminuer, sans toutefois qu'il y ait disparition complète, par l'emploi d'une eau distillée dans un tube d'aluminium. En revanche, on ne voit aucune trace des raies correspondantes aux autres métaux. Si, après cela, les coupes ainsi nettoyées sont placées dans une solution d'un sel quelconque de K, Li, Na, Ca, Sr ou Ba, puis très soigneusement lavées à l'eau distillée, on constate toujours en les brûlant les raies caractéristiques du métal employé. Les parois ont donc fixé, sous une forme insoluble, une quantité nettement appréciable de ces métaux, même de ceux dont les sels sont les plus solubles.

([1]) H. Devaux, *De l'absorption des poisons métalliques très dilués par les cellules végétales* (*Comptes rendus*, 18 mars 1901).

» *Influence de la nature du sel, de sa solubilité, de sa dilution.* — La solubilité du sel ne paraît, en effet, avoir aucune influence sur la fixation, pas plus que la nature de l'acide qui y entre. Des coupes traitées par KBr, KI, $KClO^3$, K^2CO^3, K^2HPO^4, et ensuite soigneusement lavées à l'eau distillée, ont toutes donné au spectroscope la raie caractéristique du Potassium (peut-être un peu plus forte pour le carbonate et le phosphate?). De même, des solutions de $CaCl^2$, $CaCO^3$, $Ca(AzO^3)^2$, $CaSO^4$, ont communiqué aux coupes assez de Ca fixé, absolument insoluble dans l'eau distillée, pour que les raies de Ca fussent très nettes et très persistantes dans tous les cas. Il est curieux, à ce titre, de constater que les coupes prennent, en définitive, à peu près autant de Calcium dans une eau calcaire (eau ordinaire, eau distillée saturée de $CaCO^3$) que dans une solution infiniment plus riche de chlorure ou de nitrate de Calcium. Du reste, j'ai déjà mentionné, dans ma dernière Note à l'Académie, ce remarquable pouvoir de condensation que possède la paroi cellulaire à l'égard des métaux présentés en solutions salines très diluées. Depuis ma publication, j'ai pu reconnaître avec certitude la fixation et la condensation du Cuivre par les parois des tissus mous, même à une dilution atteignant *un billionième*, c'est-à-dire *un milligramme dans dix hectolitres*. Et ce n'est probablement pas la limite.

» *Phénomènes de déplacements.* — J'ai reconnu en effet un autre phénomène qui joue ici un rôle important : le déplacement d'un métal déjà fixé par un autre métal présenté sous forme de dissolution. Si, par exemple, on prend des coupes saturées de K ou de Li, et qu'on les mette parallèlement dans l'eau distillée et dans des solutions d'un sel quelconque d'un autre métal (sulfate de Cuivre, de Fer, de Cobalt, etc.), le nouveau métal chasse le premier. De telle sorte que les raies de K ou de Li, toujours bien visibles pour les coupes provenant de l'eau distillée, ont disparu pour celles provenant des solutions. Ce phénomène est très sensible, car le Cuivre à quelques dix-millionièmes, le Calcium à quelques cent-millièmes (eau naturelle), suffisent pour chasser les métaux alcalins fixés sur les parois. Il est d'autant plus remarquable de constater que *le phénomène est réversible*. Un métal alcalin, par exemple (K, Na, Li, AzH^4), présenté en solution saline bien neutre, peut chasser le Calcium fixé sur des coupes, quoique ce Calcium résiste indéfiniment à l'eau pure. Il y a évidemment là des actions de masses, car j'ai employé des solutions alcalines assez concentrées (10 à 20 pour 100). Il n'est pas douteux cependant que les métaux lourds et alcalino-terreux semblent plus fortement fixés que les métaux alcalins, c'est-à-dire plus difficiles à déplacer que ces derniers. Parmi les métaux lourds, le Cuivre est le moins fortement fixé, les solutions des sels de Ca, K, Na, le chassent complètement. Le Plomb, entièrement déplacé par les sels de Ca, ne l'est qu'en partie par ceux de Na ou de K. L'Argent, toujours retenu en très faible proportion, est également chassé en totalité ou en grande partie par les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Quant au Fer, il semble, au contraire, fixé sur les coupes sous un état absolument insoluble (oxyde?), aucun déplacement sensible ne peut être observé, même après sept ou huit heures de séjour dans des solutions concentrées de divers sels alcalins ou alcalino-terreux.

» *Conclusions.* — 1° Pour tous les métaux présentant des réactions assez sensibles, et une basicité notable (K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Cu, Pb, Ag), la fixation par les parois cellulaires est démontrée. Il est pro-

bable qu'il s'agit là d'un fait général réalisé aussi pour Mn, Mg, Al, dont les réactions moins sensibles ne permettent pas de reconnaître la fixation.

» 2° La proportion de métal fixé est toujours faible pour tous les métaux. On ne peut l'augmenter sensiblement en mettant les coupes en présence de solutions salines concentrées.

» 3° Par contre, l'énergie avec laquelle se produit la fixation semble assez grande, car elle se produit encore dans des solutions très diluées et retient sous une forme insoluble une proportion sensible des métaux à sels très solubles, tels que les sels des métaux alcalins.

» 4° Toutefois, le métal ainsi fixé par la paroi peut être déplacé par un autre métal présenté sous forme de solution saline. Il se produit alors des actions de masses, les remplacements pouvant se répéter en sens inverse. »

MINÉRALOGIE. — *Sur les données optiques relatives à la macle du péricline.* Note de MM. F. **Pearce** et L. **Duparc**, présentée par M. Michel-Lévy.

« Dans une étude des gabbros à olivine du Tilaï-Kamen (Oural), nous avons rencontré des feldspaths basiques du groupe de l'anorthite, qui paraissaient maclés selon l'albite, mais qui, pour les sections Sn_g, Sn_m, Sn_p et SA ou SB présentaient des angles d'extinction incompatibles avec les valeurs fournies par les épures de M. Michel-Lévy pour ladite macle. Ainsi, par exemple, on trouvait fréquemment des sections Sn_p donnant pour $1 = Sn_p$ une extinction de 30° à 35°, et pour $1'$ une extinction de 20° environ; la valeur observée sur 1 rattachant incontestablement le feldspath à un type basique compris entre Ab_3An_4 et An, on devrait trouver sur $1'$, dans l'hypothèse d'une macle de l'albite, -47 pour Ab_3An_4, et -80 pour An. En présence d'un écart aussi considérable entre les mesures effectuées et les données des épures, nous avons supposé que nous étions en présence, non pas de macles de l'albite, mais de macles de la péricline, plusieurs fois répétées; mais seules.

» Pour vérifier cette hypothèse, nous avons eu recours à la méthode féconde imaginée par M. Michel-Lévy [1], et déterminé graphiquement sur une projection stéréographique normale à $ph^1 = (001)(100)$ les extinctions des pôles des sections Sn_g, Sn_m, Sn_p, ainsi que celles des sections

[1] A. Michel-Lévy, *Étude sur la détermination des feldspaths*, 1894 et 1896. Baudry, librairie polytechnique, Paris.

normales aux axes optiques SA et SB, en cherchant les extinctions correspondantes des pôles des individus 1′ adjoints par la macle de la péricline. Nous avons, au début, fait cette construction pour l'anorthite, nous l'avons ensuite étendue aux autres feldspaths types des épures de M. Michel-Lévy, en utilisant les mêmes valeurs pour fixer la position des trois indices principaux n_g, n_p, n_m. Les résultats que nous avons obtenus, relevés sur les épures à grande échelle construites très exactement, sont consignés dans le Tableau ci-dessous :

	Angles d'extinction sur les sections									
Espèces feldspathiques.	Sn_g.	$1'S'n_g$.	Sn_p.	$1'S'n_p$.	$S'n_m$.	$1'S'n_m$.	S'_A.	$1'S'_A$.	S'_B.	$1'S'_B$.
Albite Ab_1	$-3°$	$-1°$	$+77°$	$-76°$	$-13°$	$-16\frac{1}{2}°$	$+5\frac{1}{2}°$	$+41°$	$-10\frac{1}{2}°$	$-35\frac{1}{2}°$
Oligoclase $Ab_4 An_1$	-3	$-3\frac{1}{2}$	$-86\frac{1}{2}$	$+89\frac{1}{2}$	»	»	$-4\frac{1}{2}$	-61	0	$+30$
Oligoclase $Ab_3 An_1$	$-4\frac{1}{2}$	-4	$-75\frac{1}{2}$	$+85$	»	»	$-10\frac{1}{2}$	$-43\frac{1}{2}$	$+4$	$+49\frac{1}{2}$
Andésine $Ab_5 An_3$	$-6\frac{1}{2}$	$-1\frac{1}{2}$	$-68\frac{1}{2}$	$+69$	-17	-25	-20	-35	$+10\frac{1}{2}$	$+42\frac{1}{2}$
Labrador $Ab_1 An_1$	-8	$+7\frac{1}{2}$	$-57\frac{1}{2}$	$+57$	-12	-34	$-25\frac{1}{2}$	$-23\frac{1}{2}$	$+19\frac{1}{2}$	$+66$
Labrador $Ab_3 An_4$	$-17\frac{1}{2}$	$+12$	$-49\frac{1}{2}$	$+42$	-20	-68	-38	-17	$+15\frac{1}{2}$	$+49\frac{1}{2}$
Anorthite An	$-33\frac{1}{2}$	$+19\frac{1}{2}$	$-34\frac{1}{2}$	$+21$	$-24\frac{1}{2}$	$+76\frac{1}{2}$	-57	-17	-35	$+13$

» Nous avons, pour le moment, vérifié ces valeurs pour l'anorthite seulement, trouvée en abondance dans les gabbros en question. Celle-ci s'y rencontre maclée selon l'albite, Karsbad, et la péricline; les deux premières macles sont rares, la dernière s'observe avec une grande fréquence; parfois, mais c'est l'exception, on constate la présence simultanée des macles de l'albite et de la péricline; le plus souvent celle-ci existe seule, et la section paraît, à première vue, maclée en apparence selon l'albite; dans ce cas, l'un des systèmes de lamelles est plus développé que l'autre, souvent représenté par des lamelles étroites et cunéiformes.

» Les exemples suivants montrent la concordance des chiffres observés et ceux donnés par les projections :

1. — *Section voisine de* Sn_p *maclée selon la péricline.*

	Observé.	Épure.
Extinction sur $1 = Sn_p$	$-31°$	$-34°$
Extinction sur $1'$	$+21°$	$+21°$

» Dans l'hypothèse de la macle de l'albite, pour l'anorthite, la biréfringence de 1′ devrait être sensiblement égale à celle de 1, tandis qu'en réalité elle est bien supérieure, ce que vérifie l'épure.

2. — *Section voisine de* Sn_p, *maclée selon la péricline.*

Extinction de 1 voisine de Sn_p		—30
»	1′ »	+18

la lamelle 1′ est étroite et cunéiforme, la mesure n'est qu'approximative.

3. — *Section* SA *maclée selon la péricline.*

Angle du plan des axes avec le plan de macle ..	—58	(épure —57)
Extinction sur 1′	—19	(» —17)

» La biréfringence de 1′ est élevée, et assez voisine de $n_g - n_p$, ce que montre notre épure. »

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du dévonien à* Calceola sandalina *dans le Sahara occidental (Gourara, Archipel touatien).* Note de M. **G.-B.-M. Flamand**, présentée par M. de Lapparent.

« On sait que le terrain dévonien est depuis longtemps connu dans le Sahara oriental et plus particulièrement au pays des Touareg Azdger, dans la région comprise entre Temassinin, l'oued Igharghar et Serdelès, à l'ouest de Mourzouk (Fezzan). Overweg, compagnon de Barth, fut le premier (1850) qui en recueillit des fossiles, *Spirifer Bouchardi* (Vern.) déterminé par Beyrich. Depuis cette époque, les explorations se succédèrent dans cette même région. Ismaïl bou Derba, Duveyrier, Erwin de Bary, Roche au cours des deux missions Flatters, M. Fernand Foureau, confirmèrent tour à tour cette première constatation et la précisèrent; les deux premiers explorateurs montrèrent, par leurs découvertes de gisements fossilifères, le développement vraiment considérable qu'atteint, dans l'extrême sud-est, cette formation paléozoïque.

» Tout au contraire, pour le Sahara occidental, l'idée admise jusqu'à ce jour de l'extension du terrain dévonien ne reposait sur rien de scientifiquement fondé. En effet, ce n'est que sur des analogies de faciès de roches, établies pour des régions très éloignées les unes des autres (Touareg Azdger, Atlas marocain) et d'après les seules descriptions de voyageurs (G. Rohlfs, lieutenant Marcel Palat et documents de sources indigènes), que l'on considéra comme dévoniens les plateaux hammadiens et les dépressions de la zone des oasis touatiennes, et cela depuis le revers méri-

dional de l'Atlas : Oued Saoura, Foum-el-Kheneg et l'Oued Touat jusqu'au Bas-Reggan (Taourirt). On reliait, au sud, cette large bande subméridienne aux parties septentrionales et occidentales du Mouydir, qu'aucun Européen n'a encore explorées.

» Un seul fossile, que j'ai eu en communication, recueilli en 1870 par un officier de la colonne du général de Wimpffen et remis à M. Pouyanne, fut déterminé par A. Pomel comme *Rhodocrinus verus,* d'après les figures données par Goldfuss pour des spécimens du dévonien de l'Eifel. Ce fossile provenait du Kheneg-ben-Nouna, haute vallée de l'Oued Guir, à une étape au sud de Bab-Torba, sur le revers méridional de l'Atlas marocain et non dans le Sahara.

» Au cours de la marche de la dernière colonne d'occupation des oasis touatiennes, conduite par M. le général Servières (janvier-mai 1901), mon excellent ami M. le commandant Laquière, directeur des affaires indigènes de la division d'Alger et chef du service des renseignements de la colonne, eut le soin, un peu avant le combat de Charouïn (Gourara occidental), de ramasser à mon intention plusieurs échantillons de roches pétries de fossiles qui jonchaient le sol.

» Je suis heureux de témoigner ici à M. le commandant Laquière toute ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné aux recherches scientifiques effectuées dans les régions sahariennes, comme pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

» D'après M. le commandant Laquière, c'est à trois heures de marche, avant d'arriver au ksar Charouïn, par le sud (route des Oulad Rached), que se trouve le gisement fossilifère, dans un fond pierreux de 3^{km} de largeur. Là se montrent de nombreux fragments de calcaire gris violacé et rouge amarante, polis par l'action éolienne; le frottement répété d'un sable très fin a dégagé, à la longue, les fossiles *siliceux* de leur gangue calcaire, et leur a imprimé cette patine propre aux roches désertiques. On retrouve, dans ces échantillons, le type bien caractérisé des *calcaires à polypiers siliceux* du Languedoc.

» Les fossiles, déterminés au laboratoire de Géologie de l'Université de Lyon, sont les suivants :

» *Calceola sandalina* Lmk. — Cinq exemplaires associés à des *Zaphrentis*, dans un même quartier de roche, parfaitement identiques aux types classiques.

» *Favosites Goldfussi* Miln.-Edw. et Haime. — Colonie massive caractérisée par ses calices réguliers sensiblement égaux entre eux, et par deux séries de perforations sur les murailles.

» *Zaphrentis* cf *gigantea* Lesueur. — Deux exemplaires de taille moyenne, avec bourrelets épidermiques peu accusés, fossette septale profonde n'atteignant pas le centre du calice.

» *Zaphrentis* sp. — Petite forme à calice *très droit* se rapprochant du groupe du *Zaphrentis cornicula* Lesueur, du dévonien d'Amérique, dont il diffère par des dimensions sensiblement plus petites.

» *Atrypa?* sp. — Un seul individu empâté dans la roche, indét.

» Sommet de valves de *Spirifer* sp. indét.

» Non seulement la présence de *Calceola sandalina* caractérise nettement la base du *dévonien moyen*, mais, de plus, l'ensemble de cette faunule, qui n'avait point encore été signalée en Afrique, et son faciès, rappellent tout à fait lithologiquement et paléontologiquement les *calcaires à Polypiers* de Cabrières (Hérault), c'est-à-dire la zone à *Spirifer cultrijugatus* et à *Calcéoles*.

» Il est probable que le *Rhodocrinus* déterminé par A. Pomel comme *Rh. verus* (Goldf. non Miller) [1] indique bien, comme l'avait dit ce savant, la présence du dévonien moyen dans une zone beaucoup plus septentrionale, celle de l'Atlas marocain. Si ce fait est confirmé, il faudra en conclure que le dévonien est disposé, dans le Sahara occidental, en une large cuvette synclinale, suivant l'axe de laquelle se montre le carbonifère inférieur de l'Oued Zousfana. C'est donc seulement dans la direction de l'axe de ce géosynclinal, vers l'est et vers l'ouest, qu'il y aurait lieu de rechercher les dépôts charbonneux du culm ou du houiller, encore inconnus dans le Sahara. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Action des courants de haute fréquence sur la sécrétion urinaire. Renseignements fournis par l'analyse chimique.* Note de MM. **Denoyés**, **Martre** et **Rouvière**, présentée par M. d'Arsonval.

« M. d'Arsonval, dès ses premières études sur l'action physiologique des courants de haute fréquence, a constaté que l'application de cette nouvelle modalité de l'énergie électrique qu'il venait de découvrir s'accompagne, en particulier, d'une augmentation des déchets urinaires. Les

---

(1) Le *Rhodocrinus verus* Miller est une espèce du carbonifère d'Angleterre, différente de l'espèce du *dévonien* de l'Eifel, qui a été décrite et figurée à tort par Goldfuss sous le même nom. Le spécimen de l'Oued Guir (Atlas marocain) est semblable à ceux de l'Eifel et, par conséquent, est dévonien et non carbonifère.

mêmes phénomènes ont été depuis constatés par différents observateurs. Les nombres suivants, établis pour l'*autoconduction*, d'après des expériences que nous avons instituées sur nous-mêmes, dans des conditions de régime aussi rigoureuses que possible, fournissent une nouvelle confirmation de l'action des courants de haute fréquence sur les échanges nutritifs.

Sujet A. — Age : 25 ans. — Poids : 58kg. — Taille : 1m,66.

Première période : *Dosages préliminaires, avant le traitement.*

N°s d'ordre des dosages.	Volume des urines par 24 heures, cc.	Réaction.	Densité.	Élimination par 24 heures. Chlorures.	Phosphates.	Sulfates.	Urée.	Acide urique.	Azote de l'urée.	Azote total.	Rapport $\frac{Az^u}{Az^t}$.
1..........	1850	Acide	1,017	11,84	3,44	»	32,35	0,989	15,12	16,72	0,904
2..........	1320	»	1,022	10,82	3,24	»	33,42	0,910	15,62	16,96	0,928
3..........	1320	»	1,023	10,82	3,23	»	35,52	0,914	16,60	17,97	0,928
4..........	1600	»	1,017	10,56	3,64	2,91	34,24	0,940	16,00	17,98	0,885
5..........	1550	»	1,020	12,40	3,22	2,85	32,35	1,074	15,12	16,55	0,912
6..........	1450	»	1,020	10,87	3,16	3,16	32,57	0,944	15,22	17,18	0,880
Moyennes...	1515			11,22	3,32	2,97	33,40	0,962	15,61	17,22	0,906

Deuxième période : *Dosages pendant le traitement par l'autoconduction.*

7..........	1400	Acide	1,022	11,48	3,41	3,19	35,09	1,000	16,40	17,44	0,940	6 min. de trait[1].
8..........	1730	»	1,019	13,14	3,76	3,67	37,02	1,216	17,30	18,71	0,925	14 »
9..........	1835	»	1,017	10,45	3,70	3,68	37,45	1,076	17,50	19,21	0,912	10 »
10..........	1620	»	1,020	14,58	3,77	3,88	38,45	1,290	17,97	18,98	0,947	15 »
11..........	1685	»	1,019	13,64	3,52	3,77	35,65	1,128	16,66	17,32	0,963	25 »
Moyennes...	1654			12,66	3,63	3,64	36,73	1,142	17,16	18,33	0,937	

Troisième période : *Dosages après la cessation du traitement.*

12..........	1615	Acide	1,019	11,95	3,26	3,53	35,65	1,115	16,66	17,39	0,958
13..........	1635	»	1,019	12,91	3,28	»	34,96	1,019	16,34	17,20	0,950
14..........	1570	»	1,020	12,87	3,48	2,08	34,15	1,140	15,96	17,03	0,937
Moyennes...	1606			12,57	3,34	2,80	34,92	1,091	16,32	17,20	0,948

Sujet B. — Age : 24 ans. — Poids : 65kg. — Taille : 1m,61.

Première période : *Dosages préliminaires, avant le traitement.*

1..........	1260	Acide	1,023	12,72	2,57	»	27,86	0,965	13,02	14,08	0,925
2..........	1265	»	1,024	14,04	2,74	»	31,58	0,979	14,78	16,10	0,918
3..........	1550	»	1,021	15,50	2,94	2,60	33,08	1,106	15,46	16,98	0,910
4..........	1290	»	1,021	12,38	2,86	2,88	30,77	1,110	14,38	15,02	0,958
5..........	1125	»	1,026	14,62	2,85	2,47	31,60	1,123	14,77	15,61	0,951
6..........	1210	»	1,027	15,48	2,70	2,61	34,98	1,194	16,35	17,42	0,937
Moyennes...	1283			14,12	2,77	2,64	31,64	1,079	14,80	15,87	0,933

N^{os} d'ordre des dosages.	Volume des urines par 24 heures, cc.	Réaction.	Densité.	Élimination par 24 heures. Chlorures.	Phosphates.	Sulfates.	Urée.	Acide urique.	Azote de l'urée.	Azote total.	Rapport $\frac{Az^u}{Az^t}$.	
				Deuxième période : Dosages pendant le traitement par l'autoconduction.								
7..........	1270	Acide	1,025	14,47	3,27	3,17	35,31	1,333	16,50	17,85	0,924	12 min. de trait^t.
8..........	1385	»	1,023	15,78	3,50	3,06	36,18	1,217	16,91	17,79	0,956	10 »
9..........	1435	»	1,022	15,06	3,31	3,30	39,45	1,383	18,45	19,37	0,952	10 »
10..........	1405	»	1,024	18,82	3,27	3,02	33,94	1,323	15,86	16,71	0,955	20 »
11..........	1175	»	1,027	14,45	3,02	3,36	36,29	1,338	16,96	17,75	0,946	10 »
Moyennes...	1334			15,71	3,27	3,18	36,23	1,318	16,93	17,89	0,946	
				Troisième période : Dosages après la cessation du traitement.								
12..........	1245	Acide	1,028	16,43	3,15	3,19	35,31	1,252	16,50	17,30	0,953	
13..........	1230	»	1,028	17,22	2,91	»	35,52	1,279	16,60	17,25	0,962	
14..........	1310	»	1,025	17,03	3,11	3,13	37,13	1,375	17,35	18,37	0,943	
Moyennes...	1262			16,89	3,05	3,16	35,98	1,302	16,81	17,64	0,952	
				SUJET C. — Age : 24 ans. — Poids : 60^{kg}. — Taille : 1^m,70.								
				Première période : Dosages préliminaires, avant le traitement.								
1..........	1725	Acide	1,019	12,07	3,10	»	34,38	1,119	16,07	17,52	0,917	
2..........	1500	»	1,020	11,10	3,09	»	35,48	1,134	16,58	17,90	0,926	
3..........	1345	»	1,024	11,03	3,13	»	32,52	1,153	15,20	16,60	0,916	
4..........	1385	»	1,022	10,10	3,16	2,45	34,98	0,935	16,35	18,30	0,894	
5..........	1130	»	1,025	9,49	2,84	2,68	35,26	1,162	16,48	17,70	0,931	
6..........	1398	»	1,021	12,86	3,13	2,71	37,27	1,064	17,42	18,28	0,952	
7..........	1350	»	1,022	11,07	3,38	2,34	34,88	1,162	16,30	17,62	0,925	
Moyennes...	1404			11,10	3,12	2,54	34,96	1,104	16,34	17,70	0,923	
				Deuxième période : Dosages pendant le traitement par l'autoconduction.								
8..........	1560	Acide	1,020	13,26	3,43	3,02	39,41	1,591	18,42	19,45	0,950	12 min. de trait^t.
9..........	1540	»	1,020	11,55	3,46	3,75	37,66	1,178	17,60	18,50	0,952	15 »
10..........	1477	»	1,020	10,78	3,50	2,99	36,10	1,118	16,87	17,61	0,958	10 »
11..........	1165	»	1,026	12,93	2,96	2,91	35,52	1,071	16,60	17,32	0,958	15 »
12..........	1330	»	1,023	13,43	3,30	2,80	36,38	1,181	17,00	17,87	0,949	20 »
Moyennes...	1414			12,39	3,33	3,09	37,01	1,228	17,30	18,15	0,953	
				Troisième période : Dosages après la cessation de traitement.								
13..........	1120	Acide	1,026	10,30	3,18	3,00	35,31	1,153	16,50	17,33	0,952	
14..........	1384	»	1,021	12,18	3,21	»	37,34	1,131	17,45	18,60	0,937	
15..........	1350	»	1,023	12,15	3,20	2,92	35,80	1,167	16,73	17,62	0,934	
Moyennes...	1284			11,54	3,20	2,96	36,15	1,150	16,90	17,85	0,941	

» De la comparaison de ces chiffres, il résulte que pendant la période de traitement il y a augmentation du volume d'urine, augmentation de l'urée, de l'acide urique, de l'azote total, du rapport azoturique, des phos-

phates, des sulfates et des chlorures éliminés en vingt-quatre heures. Cette augmentation est variable suivant les sujets (¹). Elle s'est maintenue, mais moins considérable, pendant les trois jours qui ont suivi la cessation du traitement. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Passage de l'oxyde de carbone de la mère au fœtus.* Note de M. **Maurice Nicloux**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans un travail récent (²) j'ai démontré la présence constante de l'oxyde de carbone dans le sang du nouveau-né, à Paris.

» Ce gaz provient-il de l'air atmosphérique par l'intermédiaire de la mère, ou constitue-t-il un produit élaboré normalement par l'organisme? Pour discuter sur des données précises l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, il était nécessaire d'établir tout d'abord si, par la respiration de mélanges gazeux d'oxyde de carbone et d'air, ce gaz peut passer de la mère au fœtus. Déjà en 1883 M. Gréhant, en collaboration avec Quinquaud (³), avait montré que, pour un mélange mortel d'oxyde de carbone et d'air respiré par une chienne en gestation pendant trente-cinq minutes, la proportion de ce gaz était 5,7 fois moindre dans le sang fœtal que dans le sang maternel.

» En serait-il ainsi pour des mélanges très dilués d'oxyde de carbone et d'air, et dans quelle proportion s'effectuerait la fixation? Ce sont ces questions que nous nous sommes efforcé de résoudre.

» A des cobayes femelles pleines (⁴) on fait respirer des mélanges de teneur variable

---

(¹) Le sujet C, préparateur du service d'électrothérapie, pour lequel l'augmentation est moins accusée, se trouve soumis depuis très longtemps à l'influence des hautes fréquences, soit par le séjour dans le champ de l'appareil pendant son fonctionnement, soit par le réglage de cet appareil pour certaines applications thérapeutiques.

(²) *Sur la présence de l'oxyde de carbone dans le sang du nouveau-né* (*Comptes rendus*, 17 juin 1901, t. CXXXII, p. 1501.)

(³) N. Gréhant et Quinquaud, *Dans l'empoisonnement par l'oxyde de carbone, ce gaz peut-il passer de la mère au fœtus?* (*Comptes rendus de la Société de Biologie*, 7ᵉ série, t. VI, p. 502; 1883.)

(⁴) Il eût été plus facile d'opérer sur des chiennes, mais il est très difficile de se procurer ces animaux en état de gestation. D'ailleurs la sensibilité du dosage de l'oxyde de carbone par l'acide iodique remédie facilement à l'obligation où l'on se trouve d'opérer sur de petites quantités de sang.

en oxyde de carbone. Après une heure et demie de respiration, l'animal est sacrifié par décapitation, le sang carotidien est recueilli et défibriné. L'utérus est ensuite ouvert, les fœtus extraits et, de même que précédemment, on recueille et défibrine le sang des carotides. Le volume de sang fœtal varie entre $4^{cc},5$ et 7^{cc}. On extrait les gaz du sang dans le vide en présence d'acide phosphorique, en ayant soin d'opérer en général sur le même volume de sang maternel et fœtal. Les gaz extraits, débarrassés de l'acide carbonique, sont mis à circuler dans mon petit appareil à acide iodique. L'iode mis en liberté est recueilli et dosé.

» Voici, résumé sous forme de Tableau, le résultat de nos expériences :

Proportion d'oxyde de carbone dans l'air.	Durée de la respiration.	Oxyde de carbone: pour 100cc de sang maternel.	pour 100cc de sang fœtal.
		cc	cc
$\frac{1}{10000}$	$1^h 30^m$	0,75	0,75
$\frac{1}{5000}$	»	1,45	1,45
$\frac{1}{2500}$	»	2,7	2,7
$\frac{1}{1000}$	»	7,0	6,8
$\frac{1}{500}$	»	12,4	11,1
$\frac{1}{250}$	»	15,1	13,3
$\frac{1}{100}$	50^m (mort)	15,7	3,75
$\frac{1}{50}$	15^m (mort)	15,5	2,8
$\frac{1}{10}$	$5^m 10^s$ (mort)	16,2	1,7

» L'examen de ce Tableau montre d'abord que l'oxyde de carbone passe bien de la mère au fœtus. Que, pour des mélanges compris entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{10000}$ les teneurs des deux sangs en oxyde de carbone sont identiques. Au-dessus de $\frac{1}{1000}$, la proportion de gaz toxique contenue dans le sang fœtal devient inférieure à celle contenue dans le sang maternel, et la différence va en s'accentuant d'autant plus que le mélange mortel est respiré moins longtemps; ceci confirme les résultats obtenus par MM. Gréhant et Quinquaud.

» Dans un autre ordre d'idées, il est aussi intéressant de dégager de ce Tableau la vérification pour le cobaye de la loi d'absorption que M. Gréhant a établie pour le chien. On voit, en effet, que pour une même durée de respiration de une heure et demie et pour des mélanges compris entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{10000}$ les nombres $0^{cc},75$; $1^{cc},45$; $2^{cc},7$; 7^{cc} représentant l'oxyde de carbone fixé par 100^{cc} de sang sont, à très peu près [1], entre eux comme

---

[1] Surtout si l'on retranche la petite quantité d'oxyde de carbone du sang normal $0^{cc},04$ pour 100^{cc} de sang.

1, 2, 4 et 10, c'est-à-dire dans les rapports des mélanges respirés $\frac{1}{10000}$; $\frac{1}{5000}$; $\frac{1}{2500}$; $\frac{1}{1000}$.

» A défaut du chien, on pourra donc utiliser le cobaye pour la recherche physiologique quantitative de l'oxyde de carbone dans une atmosphère viciée.

» Quant au mécanisme du passage du gaz toxique de la mère au fœtus, on ne peut l'envisager comme celui d'une substance très facilement diffusible, telle que l'alcool ([1]). Il est de toute nécessité d'admettre la dissociation, au niveau du placenta, de l'hémoglobine oxycarbonée contenue dans le sang maternel; en effet, les circulations maternelle et fœtale sont complètement indépendantes; par conséquent aussi les globules et l'hémoglobine. Cette hypothèse se trouve d'ailleurs confirmée par ce fait que pour des mélanges de plus en plus riches en gaz toxique, mais qui ont amené la mort en un temps de plus en plus court, le rapport de la quantité d'oxyde de carbone du sang fœtal à celle du sang maternel diminue considérablement. »

ANATOMIE PATHOLOGIQUE. — *Hérédité cellulaire*. Note de MM. **A. Charrin** et **Gabriel Delamare**, présentée par M. d'Arsonval.

« Il n'est pas exceptionnel d'observer des analogies plus ou moins marquées entre l'organisme des générateurs et celui des descendants; c'est ainsi qu'on note des ressemblances soit entre les types nutritifs des uns et des autres, soit entre des groupes déterminés d'éléments anatomiques. Toutefois, dans ces conditions, il s'agit le plus souvent de tissus jouissant d'une importance physiologique secondaire, en particulier des phanères (caractères extérieurs identiques relatifs à la coloration des cheveux, à la reproduction de certaines anomalies, becs-de-lièvre, etc.).

» Il est, en revanche, plus difficile de mettre en évidence, à la fois chez les ascendants et chez les descendants, des tares organiques précises, indiscutables, portant sur des cellules hautement différenciées et remplis-

([1]) Maurice Nicloux, *Dosage comparatif de l'alcool dans le sang de la mère et du fœtus après ingestion d'alcool* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 855; 1900). — *Recherches sur l'élimination de l'alcool dans l'organisme. Détermination d'un « alcoolisme congénital »*. 1 vol., 70 p. Paris, 1900. O. Doin, éditeur.

sant un rôle important : nous avons cependant été assez heureux, croyons-nous, pour dégager de l'observation des faits de cet ordre.

» Une mère de cinq enfants ([1]), diabétique depuis trois ans, devient enceinte pour la sixième fois; vers la fin de cette grossesse, elle présente des accidents d'éclampsie, accouche le 12 juin 1901 à 9ʰ du matin et meurt, sans avoir repris connaissance, deux heures après.

» Au moment même de cet accouchement, le nouveau-né n'a donné aucun signe de vie; par contre, à 7ʰ 15ᵐ et quelques instants auparavant, on percevait nettement ses mouvements et surtout les bruits du cœur; les tissus examinés étaient, du reste, en parfait état de conservation.

» Cet examen et l'étude histologique des organes nous ont révélé une série de modifications, dont les plus importantes, résultat intéressant, portent sur les cellules du foie et les globules rouges du sang, c'est-à-dire sur les éléments qui, chez la mère, en raison de l'éclampsie et du diabète, ont eu le plus à souffrir.

» Ces cellules du foie offrent des vacuolisations situées soit à la périphérie, soit au voisinage du noyau; elles remplacent en quelque sorte le protoplasme qui, dans quelques éléments, se trouve réduit à une bordure, à une manière de membrane limitante. — Les noyaux persistent; les uns à peu près indemnes, les autres atteints de chromatolyse, dépouillés d'une partie plus au moins considérable de leur chromatine. — Çà et là, dans ce parenchyme hépatique, on note d'assez nombreuses hémorragies, lésions qui, rapprochées des modifications cellulaires, reproduisent, chez ce nouveau-né, les altérations développées, chez la mère, sous l'influence de l'éclampsie.

» Les hématies, en assez grande quantité, ont perdu leur propriété de se colorer par les couleurs acides; elles prennent, au contraire, les colorants basiques (magenta); sur les coupes, à côté des éléments qui, demeurés normaux, sont jaunâtres (acide picrique), il en est qui apparaissent roses ou rouges, plus ou moins foncés; on retrouve donc, dans le sang de l'enfant, les changements imprimés par le diabète, comme on le sait depuis Brehmer, au sang maternel.

» En somme, les tares hépatiques ou globulaires de la mère existent également chez le nouveau-né : il semble, au premier abord, qu'on soit en présence d'indiscutables faits d'hérédité cellulaire.

» Cependant, il convient de remarquer que ces détériorations du foie, d'après d'incontestables résultats, sont l'œuvre de l'éclampsie; or, ce processus n'existait pas au moment de la conception; les granulations de l'ovule fécondé, qui devaient donner naissance aux éléments de la glande biliaire, n'ont donc pas eu la possibilité de recevoir l'impression de ce pro-

---

([1]) Nous tenons à remercier M. Lepage et son interne qui ont bien voulu nous fournir des matériaux.

cessus et, par conséquent, elles ont été incapables de transmettre cette impression modificatrice. — Les accidents éclamptiques ne sont survenus que beaucoup plus tard, sous l'influence d'une série de poisons, dont la réalité est mise en évidence par les lésions hépatiques et sanguines que provoquent, chez les animaux, les injections du sérum des femmes atteintes de ces accidents. Franchissant le placenta, ces poisons ont pu, chez le rejeton, altérer le foie et le sang, soumis dans ce cas aux mêmes influences toxiques que les tissus maternels ([1]).

» On ne saurait être aussi affirmatif relativement aux lésions globulaires, attendu que, le diabète existant à l'heure de la conception, les éléments ovulaires, d'ou devaient procéder ceux du sang fœtal, ont pu porter en eux la tare diabétique et, par suite, la transmettre. — Il est vrai qu'on est aussi en droit de soutenir, comme pour les altérations hépatiques, une sorte d'hérédité post-ovulaire s'exerçant à l'aide de principes nuisibles attribuables au diabète; autrement dit, il est possible d'admettre que, chez le nouveau-né, ces principes nuisibles, venus de la mère, ont constitué, pour ces cellules hépatiques, un milieu analogue à celui dans lequel baignaient, chez cette mère, ces mêmes cellules : or, nul n'ignore que, pour une part, les éléments anatomiques subissent l'influence de ces milieux environnants.

» Quoi qu'il en soit, de l'analyse de ces faits il est permis de conclure que des tares cellulaires précises, indiscutables, portant sur des éléments importants, hautement différenciés, se rencontrent et chez les ascendants et chez les descendants. De telles constatations, en dépit des apparences, ne nécessitent pas forcément l'intervention des processus d'hérédité directe, ovulaire; l'existence simultanée de semblables anomalies chez la mère et l'enfant peut être due à ce que, chez l'une et chez l'autre, les mêmes groupes cellulaires ont été soumis à l'action altérante des mêmes agents morbifiques. »

HYGIÈNE. — *Sur une réaction caractéristique des eaux pures.* Note de M. **H. Causse**, présentée par M. Armand Gautier.

« J'ai montré antérieurement que les eaux contaminées contenaient des groupements sulfurés unis au fer ([2]), qu'elles possédaient la propriété de

---

([1]) Voir *Journal de Physiologie et de Path. gén.*, 1900.

([2]) *Comptes rendus,* 1900-1901.

donner avec le paradiazobenzènesulfonate de sodium une coloration orangée et de recolorer le réactif de Schiff.

» A ces deux réactifs, j'en ai ajouté un troisième, l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol, plus connu sous le nom de *violet cristallisé*. En solution sulfureuse, il permet, comme on le verra plus loin, de distinguer les eaux pures des eaux contaminées.

» Quoique le violet cristallisé représente de la rosaniline hexaméthylée, et que les aldéhydes régénèrent de la solution sulfureuse incolore la couleur primitive, ainsi qu'il arrive avec la fuchsine, il possède, vis-à-vis des réducteurs qui se trouvent dans les eaux impures, des propriétés inverses de celles de la fuchsine.

» Lorsqu'on verse dans une eau pure une solution sulfureuse et incolore de violet cristallisé, la couleur primitive apparaît, et avec beaucoup plus d'intensité si l'eau, après avoir été chauffée à 35°-40°, est ensuite refroidie; mais, si elle est souillée par des déjections humaines ou animales, par des eaux d'égouts, ou encore si elle contient l'oxysulfocarbonate de fer, le retour à la coloration primitive n'a pas lieu, que l'on opère à froid ou à chaud.

» Le réactif s'obtient aisément en dissolvant $0^{gr},25$ de violet cristallisé dans 250^{cc} d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide sulfureux.

» Pour faire l'essai d'une eau, on opère comme il suit :

» 1° Dans un flacon-éprouvette bouchant à l'émeri, on mesure 100^{cc} d'eau et l'on ajoute $1^{cc},5$ de réactif; si l'eau est pure, il se forme à la surface un anneau violet qui, peu à peu, augmente d'intensité et gagne tout le liquide. Avec les eaux très pures, si le réactif est versé avec soin, on voit la couleur renaître sur le trajet que suit la solution sulfureuse.

» 2° On remplit d'eau à analyser un flacon à l'émeri de 200^{cc} de capacité; on le place dans une enceinte chauffée à 35°-40° pendant deux heures et on l'abandonne ensuite au refroidissement un temps égal, on prélève 100^{cc} que l'on additionne de $1^{cc},5$ de réactif, et, si l'eau est pure, on observe une coloration violette dont l'intensité est environ dix fois plus forte que dans la première opération.

» Les eaux de sources, pures, que j'ai analysées ont toujours donné une réaction violette ou positive, mais c'est surtout sur l'eau du Rhône que j'ai expérimenté, l'ayant à chaque instant sous la main; on trouvera plus loin les observations qui la concernent. M. Sisley, directeur scientifique de la teinturerie Renard-Villette et Cie, s'est particulièrement occupé des eaux des puits, la pureté des eaux ayant de l'importance pour certaines opérations de teinturerie sur soie. Il résulte de ses recherches que les eaux

possèdent un pouvoir recolorant d'autant plus prononcé qu'elles sont moins riches en matières organiques, ou que l'oxygène consommé est plus faible. Toutefois les eaux susceptibles, à un moment donné, de contenir de l'oxysulfocarbonate de fer ou de dégager H^2S, comme il arrive fréquemment, sont dépourvues de la réaction caractéristique que j'ai signalée plus haut.

» La cause de l'inactivité des eaux doit être attribuée à la contamination et aux groupements sulfurés qui en sont la conséquence. En effet, si, à une eau qui donne la réaction positive, on ajoute de l'urine, de l'eau d'égout, ou encore de l'oxysulfocarbonate de fer, dans quelque condition que l'on se place, on ne régénère pas le violet. Cependant, et comme preuve indirecte de l'influence des réducteurs, une eau inactive peut être rendue active par l'action des oxydants. Lorsque à 100^{cm^3} d'une eau impure, on ajoute 1^{cc} d'eau oxygénée et qu'on expose le tout pendant trois heures à la température de 35°-40°, après refroidissement complet, on obtient une réaction positive, alors qu'un second échantillon d'eau placée dans les mêmes conditions, mais non additionnée, restera inactive.

» *Relations entre les indications fournies par les trois réactifs : paradiazobenzène sulfonate de sodium, fuchsine et violet cristallisé en solution sulfureuse.* — Entre ces trois réactifs existe une relation remarquable, que l'on peut résumer ainsi qu'il suit : Lorsqu'une eau donne la réaction positive au violet, elle donnera à la fuchsine et au paradiazobenzène une réaction négative. Inversement, lorsque la réaction à la fuchsine et au paradiazobenzène sera positive, le violet accusera la réaction négative. Dans le premier cas l'eau est pure, dans le second elle est contaminée. Je ne rapporterai pas ici toutes les observations qui confirment ces relations, je ne mentionnerai que des faits récents et d'ailleurs caractéristiques.

» L'eau du Rhône a présenté jusqu'au 22 mai la réaction positive au violet, négative ou paradiazobenzène et à la fuchsine : ce même jour un violent orage s'est abattu sur la ville et les environs, déversant dans le fleuve les eaux de lavage des rues et des routes ; cet apport d'eaux souillées, à peine sensible à l'étiage, avait légèrement troublé le fleuve. Le 23, au matin, j'ai constaté la réaction négative au violet, fortement positive aux deux autres réactifs ; dès 1^h de l'après-midi les réactions de la contamination ont diminué d'intensité, et vers 5^h, alors que les eaux amenées par l'orage étaient presque écoulées, le violet commençait à être régénéré ; la fuchsine et le paradiazobenzène donnaient de leur côté une réaction très faible ; mais un nouvel orage survenu à 4^h, a remis le fleuve dans la même situation que le 23, et pendant les

jours suivants, troublé par des averses d'eau, le Rhône a présenté la succession des colorations des eaux pures et souillées.

» Des faits précédents nous tirerons les conclusions suivantes : Lorsque l'eau est pure de toute contamination, elle possède la propriété de recolorer la solution sulfureuse de violet cristallisé ; elle est sans action sur la fuchsine sulfureuse, ainsi que sur le paradiazobenzène sulfonate. Lorsqu'elle est souillée par des déjections humaines ou animales, ou encore par de l'oxysulfocarbonate de fer, le violet n'est pas recoloré, tandis que les deux autres réactifs accusent par leur coloration la présence des produits cités.

» J'ajouterai que le Rhône présente la réaction positive au violet, précisément lorsque disparaissent les réactions positives au paradiazobenzène sulfonate et à la fuchsine; c'est-à-dire que, sauf les cas accidentels, cette réaction apparaît en novembre et persiste jusqu'en juillet. Mais dès la première moitié de juillet on traverse une période mixte, les trois réactifs donnent une légère coloration positive : c'est le commencement des fermentations occasionnées par la chaleur; cette période persiste une quinzaine, puis en avril le violet disparaît totalement et fait place aux colorations du paradiazobenzène et de la fuchsine sulfureuse jusqu'à l'entrée de l'hiver. »

M. Fréd. Landolph adresse une Note ayant pour titre : « Nouvelle méthode analytique pour l'analyse des sucs gastriques. Dosage du chlore total par la craie sodée; classification nouvelle. »

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures un quart.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 1er juillet 1901.

Traité de Géométrie descriptive et géométrie cotée, par Ernest Lebon; Ier vol. *A l'usage de la Classe de Mathématiques élémentaires*, 3e édit., Paris, Delalain frères, 1901; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Poincaré. Hommage de l'Auteur.)

Note relative à la Règle de Gauss et à une nouvelle règle pour trouver la date de la fête de Pâques, conformément au calendrier grégorien, par H. Meilheurat. Moulins, Étienne Auclaire, 1901; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Traité général de Viticulture. Ampélographie, publiée sous la direction de P. Viala et V. Vermorel; t. II. Macon, impr. Protat, 1901; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Guignard. Hommage de MM. Viala et Vermorel.)

Rapport général présenté à M. le Ministre de l'Intérieur par l'Académie de Médecine sur les vaccinations et revaccinations pratiquées en France et dans les colonies pendant l'année 1899. Melun, 1900: 1 fasc. in-8°.

Expédition Norvégienne de 1899-1900 *pour l'étude des aurores boréales; Résultats des recherches magnétiques*, par Kr. Birkeland. Christiania, Jacob Dybwad, 1901; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Poincaré. Hommage de l'Auteur.)

Albert Ier, Prince de Monaco, Campagnes scientifiques. Histoire des Voyages, Carte III : *Itinéraire du yacht* Princesse-Alice *dans l'Océan Atlantique Nord. dans la Méditerranée et dans l'Océan Glacial Arctique, de* 1891 *à* 1899. Paris, Impr. Vieillemard fils et Cie, 1901; 1 feuille grand-aigle. (Présenté en hommage par S. A. le Prince de Monaco.)

Carte géologique du massif du Mont Blanc, par L. Duparc et L. Mrazec. Genève, s. d.; 1 feuille grand-aigle.

The American Ephemeris and Nautical Almanac for the year 1904, first edition. Washington, 1901; 1 vol. in-8°.

Annual Report of the Observatory Syndicate. Report of the proceedings in the Cambridge Observatory, from 1900 *may* 26 *to* 1901 *may* 25. Cambridge; 1 fasc. in-4°.

Compte rendu des travaux séricologiques pendant le voyage en Europe

de 1891-1892, par D.-M. ROSSINSKY, 1re et 2e parties. Moscou, 1900; 10 fasc. in-8°. (En langue russe.) (Hommage de l'Auteur.)

Magnetical, meteorological and seismological observations made at the Government observatory, Bombay, in the years 1898 *and* 1899, under the direction of N.-A.-F. Moos, with appendices, Bombay, 1901; 1 vol in-4°.

Publications de l'Observatoire central Nicolas, sous la direction de O. BACKLUNG; série II; Vol. VI. *Observations faites au cercle méridien,* par H. ROMBERG; Vol. VIII. *Observations faites au cercle vertical,* par M. NYRÉN et A IVANOF. Saint-Pétersbourg, imprimerie de l'Académie impériale des Sciences, 1900; 2 vol. petit in-f°.

Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe; LXVI Band, 3 Theil; LXVIII Band. Vienne, 1900; 2 vol. in-4°.

Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenchaften. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe. Jahrg. 1899, CVIII Bd. Abtheilungen I-III, Jänner bis December; Jahrgang 1900, CIX Bd. Abtheilungen I-III, Jänner bis Juni. Vienne, 1899-1900; 29 fasc. in-8°.

Almanach der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, neunundvierzigster Jahrgang, 1899. Vienne, 1899; 1 vol. in-12.

ERRATA.

(Séance du 24 juin 1901.)

Note de M. *Berthelot,* Équilibres chimiques, etc. :

Page 1522, dernière ligne, *au lieu de* 0.61 PO^4R^3 soluble, *lisez* 0,45.